1127-25

# Fortschritte

der

# Mineralogie, Kristallographie und Petrographie

Herausgegeben von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

unter der Redaktion von

Dr. W. Eitel

Professor an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg

Elfter Band

Mit 72 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel



Jena Verlag von Gustav Fischer 1927

# Art und Ziel der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (E.V.)

Die Deutsche Mineralogische Gesellschaft sucht die Mineralogie, Kristallographie und Petrographie in Forschung und Lehre zu fördern, besonders auch die wissenschaftlichen Beziehungen ihrer Mitglieder zu pflegen. Alljährlich veranstaltet sie eine Versammlung mit Vorträgen, Berichten und Exkursionen; ferner gibt sie jedes Jahr einen Band ihrer "Fortschritte der Mineralogie usw." heraus. Die älteren Jahrgänge stehen den Mitgliedern zu Vorzugspreisen zur Verfügung. Diese Zeitschrift bringt hauptsächlich Darstellungen der Fortschritte, die auf verschiedenen Teilgebieten in der letzten Zeit gemacht worden sind, und wird den Mitgliedern unentgeltlich übersandt. Die Mitgliedschaft erwirbt man einfach dürch Anmeldung beim Schriftführer und Zahlung des Jahresbeitrags, der gegenwärtig 10.— Mk. beträgt.

Der Vorstand besteht zurzeit aus folgenden Herren:

Vorsitzender: Geh.-Rat Prof. Dr. F. Rinne, Leipzig, Mineralog. Institut. I. Stellvertreter: Prof. Dr. W. Eitel, Berlin-Dahlen, Faradayweg 16. II. Stellvertreter: Prof. Dr. K. Spangenberg, Kiel, Mineralog. Institut. Schriftführer: Prof. Dr. P. Ramdohr, Aachen, Wüllnerstr. 8. Schatzmeister: Dr. R. Thost, Berlin W 35, Schöneberger Ufer 12 a.

Zahlungen sind zu richten an den Schatzmeister, oder An die Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Berlin W 35, Postscheckkonto Berlin NW 7, Nr. 112678, oder Bankkonto Nr. 10666 bei der Dresdener Bank, Wechselstube B, Berlin W 9, Potsdamerstr. 20.

Verlag von Gustav Fischer in Jena

## Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie.

Herausgegeben im Auftrag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

Prof. Dr. A. Johnsen, Berlin (Bd. 7—10), Prof. Dr. W. Eitel, Berlin (ab Bd. 10)

Band 1.	Mit	53 Ab	bild. im	Text.	IV,	290 S	. gr.	80	1911	9.—
Band 2.	Mit	23 Ab	bild. im	Text.	IV	304 S	O'T	80	1912	10.50
Band 3,	Mit	26 Ab	bild, im	Text.	· IV	320 S	OP	80	1913	10
and 4.	Mit	23 Ab	bild, im	Text.	IV.	384 S	or.	80	1914	12.50
00 0:	MIL	43 Ab	bild. im	Text.	III.	324 S	or.	80	1916	11.50
(1 b.	Mit	46 Ab	bild. im	Text.	IV.	245 8	gr.	80	1920	8
1.	Mit	23 Ab	bild. im	Text.	XI.	480 S	or	80	1922	12.50
0.	MIE	33 Ab	bild, im	Text.	HI.	234 8	OT	80	1923	8
	Mit	IY Ab	bild. im	Text.	HII.	411 8	. or	80	1924	14.—
	Mit	69 Ab	bild. im	Text.	III,	310 S	gr.	80	1925	14.—

# Fortschritte

der

# Mineralogie, Kristallographie und Petrographie

Herausgegeben von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

unter der Redaktion von

Dr. W. Eitel

Professor an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg

Elfter Band

Mit 72 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel



Jena Verlag von Gustav Fischer 1927 Alle Rechte vorbehalten.

# Inhaltsverzeichnis.

Aligemenes.	
Bericht über die 11. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesell-	Seite
schaft im September 1925 zu Zürich	1
Anschluß an die XI. Jahresversammlung in Zürich	39
Bericht über die 12. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1926 zu Duisburg	281 285
Bollone door and Bahatabaten	200
Autoreferate.	
F. Becke, Graphische Darstellung von Gesteinsanalysen	3 5
J. Jakob, Über den Chemismus der Muskowite	9
A. Johnsen, Über die regelmäßige Aufwachsung von Natronsalpeter auf Kalkspat J. Koenigsberger, Konstanz und Variabilität in Kristallhabitus und Tracht	11
erläutert an Hand zentralalpiner Vorkommen	13
B. MAURITZ, Petrochemische Untersuchung ungarischer Eruptivgesteine	16
O. Menzer, Die Kristallstruktur von Granat	17
PAUL RAMDOHR, Beobachtungen an Magnetit-Ilmenit-Eisenglanz und Über-	
legungen über das System FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	. 19
FRIEDRICH RINNE, Über Spannungen und Entspannungen	21
Siegfried Rösch, Ein neues Verfahren zur Goniometrie auf photographischem	
Wege	24
E. Schiebold, Über die Deformationsstrukturen von Aluminiumkristallen und	
-Kristallhaufwerken und ihre gegenseitigen Beziehungen	25
Walter Schmidt, Untersuchungen über die Regelung des Quarzgefüges kristal-	
liner Schiefer	29
H. Seifert, Über Schiebungen am Bleiglanz	32
K. Spangenberg, Das Wachstum konkaver Kristallkugeln von Kalialaun	34
L. Weber, Symmetriekomplexe und Kristallgitter	-36
F. Becke, Systematik der 32 Symmetrieklassen der Kristalle	289
F. Bernauer, Einflüsse grob-mechanisch zerteilter Fremdstoffe auf die Kristalli-	
sation	293
F. K. Drescher, Über die dioritische Assimilationsgesteine	295
W. Eitel, Die Natur der Aluminiumsilikate	299
W. Fr. Eppler, Über das optische Verhalten und Zustandsänderungen des	209

Seite

304 305

	Frebold	304
	JOHN W. GRUNER, Gedanken über die Bildung der Vermilionerze	305
	W HARMYG Die Kristallstruktur von Berzelianit	307
	A JOHNSEN Form und Brillanz der Brillanten. Mit 2 Abbildungen im Text.	309
	W Kunuz Chemische Untersuchungen an der Turmalin- und Glimmergruppe	313
	G. Menzer, Über die Kristallstruktur von Linneit, einschließlich Polydymit und	
	Sychnodymit	315
	P. Niggli, Vergleichende Kristallmorphologie	317
	H. v. PHILIPSBORN, Beispiel einer Anwendung der quantitativen petrographi-	
	schen Methode auf einige kristalline Schiefer	318
	Boris Popoff, Die Erscheinung der Strahlungskristallisation	320
	FRIEDRICH RINNE, Über künstlich und natürlich umgeformtes Steinsalz und seine	
	Rekristallisation	322
	FRIEDRICH RINNE, Über Spannungen und ihre Auslösung durch Bruch und	
	Gleitung	325
	S. Rösch, Über Toluyl-Enol	327
	S. Rösch, Über Analyse und Darstellung der Interferenzfarben	329
	E. Schiebold, Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen mit Hilfe	004
	eines neuen Universal-Röntgengoniometers	331
1	Walter Schmidt, Zur Quarzgefügeregel	334
	H. Schneiderhöhn, Über die Anwendungen der mineralogisch-petrographischen	997
	Methodik in Bergbau, Aufbereitung und Hüttenkunde	337
	H. Seifert, Über Zwillingslamellen von Magnetit	339 340
1	K. Spangenberg, Über Alkylaminalaune und andere Substitutionen im Am-	540
	monium-Alaun	344
	J. J. P. Valeton, Über eine neue Arbeitsmethode für Kristallwachstums- und	944
	Auflösungsversuche	348
		010
	Ahhandlungan	
	Abhandlungen.	
	1. Mineralogie.	
	1. J. Koenigsberger, Experimentelle Hilfsmittel der hydrothermalen Synthese	
	bei hohen Temperaturen und Drucken. Mit 6 Abbildungen im Text.	41
	2. KARL CHUDOBA, Zur Dispersion der Plagioklase. Mit 1 Abbildung im Text.	49
	3. A. Johnsen, Mineralogie und Höheres Lehramt in Preußen	349
	2. Petrographie.	
	4. Pentti Eskola, Petrographische Charakteristik der kristallinen Gesteine von	
	Finnland, Mit 5 Abbildungen im Text	57
	3. Kristallographie.	
	5. E. Schiebold, Die Drehkristallmethode. Mit 57 Abbildungen im Text und	
	auf 1 Tafel	113
	Anhang.	
	- Company of the Comp	
	Mitgliederverzeichnis der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft nach dem St vom 1. Juli 1926.	ande

# Allgemeines.

# Bericht über die 11. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1925 zu Zürich.

Auf der Marburger Tagung hatte Herr Niegli die Gesellschaft für den Herbst 1925 nach Zürich eingeladen. Neben den wissenschaftlichen Sitzungen sollte das Hauptgewicht auf Exkursionen in die für das Studium und die Erkenntnis der metamorphischen Vorgänge klassischen Gebiete der Zentralalpen gelegt werden. Die Anwesenheit von fast 100 Mitgliedern und zahlreichen Gästen bei der Tagung und die überaus rege Beteiligung an den Exkursionen beweist, wie glücklich die Anregung Niggli's war.

- Am 7. September 3<sup>10</sup> nachmittags fand unter dem Vorsitz von Herrn Rinne-Leipzig in Anwesenheit fast des ganzen Vorstandes und Beirats die Geschäftssitzung statt.
- 1. Seit dem letzten Bericht sind durch Austritt oder durch Streichung wegen mehrjähriger Nichtzahlung des Beitrags ausgeschieden 24 Mitglieder, neueingetreten 54 Mitglieder. Bei Beginn der Versammlung war der Mitgliederbestand demnach 450.
- 2. Nach den ungewöhnlichen Zeiten der Inflation haben sich die Kassenverhältnisse erstmalig wieder normal entwickelt. Eine kleine Kassenreserve konnte geschaffen werden. Herr Lehmann-Halle berichtet über die Kassenprüfung, worauf Entlastung des Rechners erfolgen konnte.
- 3. Herr Johnsen macht Angaben über den Bd. 10 der Fortschritte und bittet von dem Amt als Redaktor der Fortschritte enthoben zu werden. Dieser Bitte entspricht die Versammlung; Herr Eitel-Königsberg ist damit alleiniger Redaktor. Dank des Vorsitzenden an Herrn Johnsen.

- 4. Herr Ramdohr spricht über die geplanten Satzungsänderungen. Alle Änderungsvorschläge werden einstimmig angenommen. Zu § 17 (Art und Ort der Referate) teilt Herr Rinne mit, daß die "Fortschritte", Centralblatt für Mineralogie, Zeitschrift für Kristallographie und Tschermak's Mitteilungen die Referate gleichlautend bringen werden.
- 5. Herr Rinne als Vorsitzender schlägt vor, den Altmeister der Mineralogie G. von Tschermak zum Ehrenmitglied zu ernennen. Der Vorschlag findet einstimmige Annahme.
- 6. Herr Johnsen berichtet über beabsichtigte Verhandlungen im "Damnu".
- 7. Der Vorsitzende begrüßt die offiziellen Vertreter der Preuß. Geol. Landesanstalt und des Preuß. Materialprüfungsamts und dankt für die Grüße der Gesellschaft für Metallkunde im V.D.J.
- 8. Der Vorsitzende spricht dem Schatzmeister und dem Schriftführer den Dank der Gesellschaft aus.

Der zuerst besprochene Plan, Düsseldorf bzw. Köln als Tagungsort für 1926 zu wählen, erwies sich im Verlauf der nächsten Tage wegen technischer Schwierigkeiten als nicht durchführbar. Daraufhin wurde auf Einladung von Herrn Aulich hin Duisburg dazu ausersehen. Der Bericht über die wissenschaftlichen Sitzungen ist in den Autoreferaten enthalten.

RAMDOHR.

## Autoreferate.

### Graphische Darstellung von Gesteinsanalysen.

Von

F. BECKE, Wien.

Nur jene graphischen Darstellungen wurden behandelt, bei denen ein Bild der chemischen Zusammensetzung eines Gesteins durch die Lage eines

Punktes in einem Raumgebilde zu geben versucht wird.

Ausgehend von der geraden Linie, deren Punkte das Mischungsverhältnis von zwei Komponenten darstellen, die den beiden Endpunkten zugeordnet sind, und deren Konzentrationsdreieck, das namentlich von OSANN zur Darstellung der Mengen von drei Komponenten benützt wurde, geht der Vortragende über zum Konzentrationstetraeder, das in der physikalischen Chemie zur Darstellung von Vierstoffsystemen in Gebrauch ist, von BOEKE und EITEL zum Studium von isomorphen Mischungen, von NIGGLI zur Darstellung von Gesteinsanalysen verwendet wurde.

Die Geometrie des Konzentrationstetraeders läßt sich in vollkommener Analogie mit dem Konzentrationsdreieck entwickeln. Vier Komponenten (z. B. die NIGGLI'schen Zahlen al, fm, c, alk) lassen sich den vier Ecken des Tetraeders zuordnen. Jedem Verhältnis (a:b:c:d, wobei a+b+c+d=1) dieser vier Komponenten entspricht ein Punkt P im Innern des Tetraeders. Der Abstand des Punktes P von der der Ecke A gegenüberliegenden Tetraederfläche BCD ist proportional der Menge a der Komponente, welche dem Eckpunkt A zugeordnet ist. Legt man durch P eine Schnittfläche parallel BCD, so schneidet diese auf den von A auslaufenden Tetraederkanten Stücke ab, welche gleich a.s sind, wenn man mit s die Länge der Tetraederkante bezeichnet. Die Schnittfläche ist der geometrische Ort aller Mischungen, welche die Menge a der Komponente A enthalten; je zwei solcher "Niveauflächen" schneiden sich in der Geraden, welche als "Niveaulinie" einem konstanten Verhältnis je zweier Komponenten entspricht. Die vier Niveauflächen und sechs Niveaulinien teilen das Tetraeder ABCD in vier kleinere Tetraeder, die mit je einer Ecke im Punkt P zusammenstoßen. Die drei anderen Eckpunkte liegen in den Flächen des Tetraeders ABCD. Ihre Kantenlängen sind a.s, b.s, c.s, d.s. Außerdem entstehen vier den Ecken ABCD anliegende Parallelepipede mit den Kanten b.s, c.s, d.s; c.s, d.s, a.s; d.s. a.s. b.s; a.s. b.s. c.s und es bleiben noch sechs den Kanten anliegende

Reststücke übrig. Die Ermittlung des Punktes P bei gegebenem Verhältnis a:b:c:d ist mit Hilfe der Eckenparallelepipede leicht möglich. Bei Projektion des Tetraeders auf die Würfelflächen läßt sich die Lage von P durch rechtwinklige Koordinaten ausdrücken (Boeke), welche besonders einfach ausfallen, wenn man abcd der Reihe nach mit den Nigglischen Zahlen al, fm, c, alk gleichstellt, den Urpunkt der Koordinaten in die links unten hinten liegende Tetraederecke fm und die Achsenrichtungen in die Kanten [100], [010], [011] des dem Tetraeder umschriebenen Würfels verlegt.

Die Koordinaten werden dann:

$$\xi = (al + alk)w; \eta = (al + c)w; \zeta = (c + alk)w,$$

wobei w die Kantenlänge des dem Tetraeder umschriebenen Würfels bedeutet.

Zur eindeutigen Feststellung des Punktes P durch Zeichnungen in der Ebene sind zwei Projektionen des Tetraeders erforderlich.

Für die Darstellung der Analysenpunkte von Eruptivgesteinen ist die Projektion auf (001) (Grundriß) mit den Koordinaten  $\xi$ ,  $\eta$ , und auf (010) (Kreuzriß) mit den Koordinaten  $\xi$ ,  $\zeta$  geeignet.

Die Analysenpunkte der häufigen Gesteine bilden einen geschlossenen Schwarm, der vom Feldspatpunkt (Mitte der Kante al — alk) in einem wenig gekrümmten Bogen gegen den Eckpunkt fm hinzieht (salisch-femisch, Ausgangspunkte der Bunsen'schen Mischungshypothese des normaltrachytischen und normalpyroxenischen Magmas). Innerhalb des Schwarms nehmen Gesteine der pazifischen und der atlantischen Sippe bestimmte Züge ein. Die pazifischen haben bei gleichen  $\xi$  im Grundriß größeres  $\eta$ , im Kreuzriß kleineres  $\zeta$  als die atlantischen.

In einem dem Konzentrationstetraeder angeschlossenen Kieselsäurefeld läßt sich der Kieselsäuregehalt darstellen (entweder NIGGLI's am salischen Ende überempfindliche Kieselsäurezahl si oder OSANN's Molekularprozent-

zahl s, die in dem Verhältnis stehen si = 
$$100 \cdot \frac{s}{100 - s}$$
, s =  $100 \cdot \frac{si}{si - 100}$ 

Trägt man als Ordinate die Kieselsäure über  $\xi$  als Abszisse auf, so zeigen bei gleichem  $\xi$  die pazifischen höhere Kieselsäure als die atlantischen. Doch reichen die Ordinaten nur zu einer mit  $\xi$  steigenden Maximalkurve, während unterhalb eine beträchtliche Streuung eintritt.

Außer dem Hauptschwarm treten "Außenseiter" auf, wie die Anorthosite, Lamproite und Evisite.

Der Vortragende verweist auf den wesentlichen Fortschritt, der durch NIGGLI'S Konzentrationstetraeder erzielt wird, welches das Wesentliche der älteren Dreiecksdarstellungen, z. B. OSANN'S ACF, BECKE'S SIUL aufnimmt, und darüber hinaus weitere Unterschiede durch Loslösung der Tonerde vom Zwangsverband mit Alkalien und Kalk und Abtrennung des CaO von den anderen Monoxyden darzustellen erlaubt. Er zeigte, wie aus der Lage der Analysenpunkte Schlüsse auf den Mineralbestand ermöglicht werden, die aus den Dreiecksdiagrammen nicht möglich sind, und legt zur Illustration eine Anzahl Diagramme von einzelnen petrographischen Provinzen vor. (Ausführlicher in TSCHERMAK'S Min. u. Petr. Mitteil., Bd. 37, H. 1/2.)

## Über echte Ätzhügel und Lösungskörperformen am Brasilianer Beryll.

Von

E. Ernst, Heidelberg.

Die Verhältnisse an den echten Ätzhügeln, den warzenartigen Gebilden, die sich mehr oder weniger deutlich an allen, der Auflösung unterworfenen Kristallkörpern in den Oberflächenbereichen des stärksten Kristallabbaus, gleichsam spontan, entwickeln, sind wegen der üblichen Kleinheit, geringen Erhabenheit und der stets stark verrundeten Begrenzungsflächen dieser Gebilde bislang noch wenig geklärt. Durch ein eingehendes Studium der Ätzerscheinungen an zehn natürlich geätzten, gleichartig aufgebauten und gefarbten Beryllkristallen von Brasilien, die sich, nach der Größe der Gebiete der echten Ätzhügel (Ätzhügelfelder) zu schließen, in den verschiedensten Atzstadien befinden und sich danach in eine Entwicklungsreihe bringen lassen, wird versucht, a) die Art der Begrenzungselemente der echten Ätzhügel, b) die Entstehungsweise und c) das Verhalten dieser Hügel bei fortschreitender Auflösung zu ergründen. Gleichzeitig wird Kenntnis gewonnen von d) den eigentümlichen Lösungs- bzw. Endkörperformen der natürlich geätzten Beryllkristallen. Die Verhältnisse an den Hügelfeldern dieser Atzkörper führen in Verbindung mit den Erscheinungen an den Ätzhügeln zu einer von der seitherigen Auffassung abweichenden Deutung der Natur der Hügelfelder, den Gebieten des stärksten Kristallabbaues. - Acht weitere, natürlich geätzte Berylle desselben Fundorts werden zur Vervollständigung und Bestätigung der an den Gliedern der Atzreihe gemachten Erfahrung herangezogen.

Den Nachteilen, welche der angewandten natürlichen Ätzreihe anhaften — die Reihe weist wegen der verschiedenen Ausgangskörperformen eine gewisse Uneinheitlichkeit auf, die nur qualitative Aussagen zu machen gestattet, auch sind die äußeren Lösungsbedingungen, insbesondere das Ätzmittel, unbekannt — stehen doch Vorteile gegenüber, die eine künstliche Ätzreihe nicht darbietet: Sämtliche Ätzgebilde sind von einer Deutlichkeit, Zartheit und vielfach von einer Größe, wie sie bei der bisherigen Art der künstlichen Ätzung nicht erzielt werden. Trotzdem mögen manche der folgenden Ausführungen zunächst als vorläufige aufgefaßt werden, die noch durch geeignet anzustellende Lösungsversuche zu stützen sind.

- a) Die Begrenzungselemente der echten Ätzhügel des Berylls sind von dreierlei Art:
- 1. Es treten Flächenkomplexe auf, die eine gewisse Verwandtschaft mit Grübchenflächen ( $\{11\overline{2}1\}$ ,  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{11\overline{2}0\}$ ,  $\{50\overline{5}2\}$ ,  $\{51\overline{6}3\}$ ) aufweisen und gleichsam mehr oder weniger verschleppte und verrundete derartige Flächen darstellen.

2. Es kommen ausgesprochene Hügelflächenkomplexe vor, die Reflexzüge und Lichtfelder mit Verdichtungen bei {3141} und {11.2.13.2} liefern. Das alleinige Auftreten dieser Flächenkomplexe an konvexen Bildungen ist auf ihre relativ große Verschiebungsgeschwindigkeit zurückzuführen.

Beide Flächenarten sind reflexgebende Atzflächen, parallel zu denen das Ätzmittel augenscheinlich abbaut, doch ist mehrfach zu beobachten, daß der Abbau an diesen Flächen über die Bildung von Hügeln kleinerer und kleinster Dimensionen erfolgt. Diese Erscheinung macht es wahrscheinlich, daß überhaupt die verrundeten, kontinuierlich erscheinenden und auch stark glänzenden Teile der Atzflächen als treppenartige Gebilde aufzufassen sind. so daß die Reflexzüge zwischen den in der Nähe der oben angegebenen Orte liegenden Lichtverdichtungen durch Zerstreuung und Beugung des Lichts bewirkt werden. Auch das Auftreten der beiden typischen Hügelflächenkomplexe [3141] und [11. 2. 13. 2] als ziemlich ebene Prärosionsflächen an den Kanten zwischen je einer Prismenfläche {1010} und einer Pyramidenfläche {1121} an den nur schwach geätzten Kristallen und die große Ähnlichkeit, die zwischen den Atzhügeln und der einen, von je einer Fläche {1121} und zwei Flächen {1010} gebildeten Ecke an diesen schwach geätzten Kristallen besteht, machen es wahrscheinlich, daß als Atzflächen tatsächlich nur ebene Flächen in Betracht kommen, denen die oben angegebenen Symbole streng zukommen, während alle anderen Erscheinungen, wie Verrundungen und Verschleppungen, lediglich durch die Art des Abbaues bedingt werden.

3. An manchen Hügeln tritt ferner ein seiner Lage nach dem Hügelfeld entsprechender Flächenkomplex auf, gegen den die Flächenarten 1. und 2. meist scharf abgesetzt sind und der bei breiterer Entwicklung in zahlreiche Subindividuen aufgeteilt ist. Die Subindividuen ihrerseits werden von den reflexspendenden Hügelflächen 1. und 2. begrenzt. Tritt an diesen Subindividuen ebenfalls der dem Hügelfeld entsprechende Flächenkomplex auf, so ist dieser wiederum in noch kleinere Subindividuen aufgeteilt.

Vielfach, besonders an den größeren und größten Ätzhügeln, fehlt dieser Flächenkomplex vollständig, es treffen sich die übrigen Hügelflächen in einer Spitze, die der ursprünglichen Ecke des Kristalls entspricht, an der durch die Entwicklung des Hügelfeldes der rascheste Abbau des Kristalls stattgefunden hat. Das Nichtauftreten von Ätzflächen in solchen Neigungsbereichen der konvexen Gebilde (wie sie die Ätzhügel doch schließlich darstellen), denen nach der üblichen Auffassung und auch nach der Anlage des Hügelfeldes augenscheinlich die größten Verschiebungsgeschwindigkeiten zukommen, ist nach allen an den Beryllen beobachteten Ätzerscheinungen weniger dem Vorhandensein eines Flächenschutzes zuzuschreiben, als einem wirklichen Mangel einer Löslichkeit des Kristalls in den betreffenden Richtungen, gültig für das natürliche Ätzmittel. Das gelegentliche Auftreten des in Frage stehenden Flächenkomplexes, der aber dabei stets in mehr oder weniger deutliche Subindividuen aufgeteilt ist, läßt sich durch eine

geringere Homogenität des Kristallbauwerks an jenen Stellen, d. h. durch das Auftreten von zahlreichen kleinen Kanälen erklären, welche die Ausbildung von vielen kleinen Hügelchen ermöglichen, wodurch, wie unter d) gezeigt wird, eine große Lösungsgeschwindigkeit vorgetäuscht wird.

b) Diejenigen Lösungskörper der Ätzreihe, die außer den Hügelfeldern noch Teile der ursprünglichen Kristallflächen aufweisen, lassen an den Graten zwischen den Hügelfeldern und den mit Ätzgrübchen besetzten Kristallflächen deutlich erkennen, daß die Bildung der echten Ätzhügel, wie die der unechten, über die Entwicklung von Ätzgrübchen erfolgt. Nach den räumlichen Verhältnissen in den Neigungsbereichen der Hügelfelder kann aber dort das Grübchenstadium nur ein sehr kurzes sein, so daß die Hügelbildung scheinbar spontan erfolgt. Das Auftreten von konkaven Flächenkomplexen an manchen Hügeln spricht schon allein für die Entstehung der Ätzhügel aus Ätzgrübchen.

Die Möglichkeit der Entwicklung beider Gebilde ist einerseits durch das ständige Auftreten von gesetzmäßig gestalteten und mehr oder weniger regelmäßig gelagerten Inhomogenitäten (Kanälen) im Kristall gegeben, die ihrerseits wahrscheinlich durch den Anlagerungsprozeß beim Wachstum des Kristalls bedingt sind, und andererseits durch das oben schon erwähnte Fehlen einer Auflösbarkeit in gewissen Richtungen im Kristall, letzteres gültig für das betreffende Ätzmittel und den von R. Gross 1) vermuteten

Flächenschutz darstellend.

c) Während die Lösungskörperformen bekanntlich von der Gestalt der Ausgangskörper abhängen und im Verlauf der Lösung bis zum Endkörperzustand gestaltlichen Veränderungen unterworfen sind, können sich die echten Atzhügel, wenn die äußeren und inneren Verhältnisse am Kristall dafür günstig sind - etwa an Stellen grob gestörten Wachstums bei großer Homogenität des Kristallbauwerks - an jedem Kristall und in jedem Atzstadium in gleicher Form sich ausbilden. Sind sie aber streng an das Hügelfeld gebunden, so nehmen auch die echten Atzhügel, sowohl mit dem Ort im Hügelfeld, als auch mit der im Verlauf der Ätzung sich verändernden Lage des Hügelfeldes scheinbar andere Gestalten an. In Wirklichkeit sind nach der Reflexanalyse die Begrenzungsflächen der Hügel im großen und ganzen immer dieselben, es werden nur die einen oder anderen Flächenkomplexe durch die Nachbarhügel und die allgemeinen räumlichen Verhältnisse an den betreffenden Stellen des Kristalls an ihrer Ausbildung teilweise oder ganz verhindert, während anderen Hügelflächen wieder eine abnorm große Entwicklung ermöglicht wird.

Ätzflächen, die sich an den Hügeln erster Generation wegen den ungünstigen äußeren Verhältnissen nicht in der den betreffenden Hügeln entsprechenden Größe verwirklichen können, treten an den Subindividuen auf, welche auf den Hügelfeldern dieser Hügel liegen. So kann es möglich sein, daß Hügelfelderflächen und selbst zuweilen die Ätzhügelformen mit dem Reflexbild nicht in Einklang zu bringen sind und daß sich erst an den Hügeln der 2. und 3. Generation ein Teil der das Reflexbild be-

dingenden Atzflächen vorfinden.

d) Die in eine Entwicklungsreihe gebrachten Kristalle lasssen erkennen, daß bei der üblichen prismatischen Ausbildung der Kristalle und bei der

<sup>1)</sup> Abh. d. Math.-Phys. Kl. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig 1918, Bd. 35, S. 188.

Einwirkung des für das Brasilianer Vorkommen gültigen Ätzmittels — nach den Untersuchungen von H. Traube 1) und A. P. Honess 2) kommen nur alkalische Lösungen in Betracht — die Beryllkristalle mit fortschreitender Auflösung immer mehr einem parallel zur c-Achse gestreckten Lösungskörper zustreben, welcher der Form {6. 6. 12. 1} am Beryll nahe kommt und der vermutlich zugleich den Endkörper für den betreffenden Habitus darstellt.

Nach der Reflexanalyse und den an den echten Ätzhügeln gemachten Erfahrungen stellt das Hügelfeld der Lösungskörper höchstwahrscheinlich keinen Komplex von eigentlichen Ätzflächen dar, wie solche an den Hügeln und in den Grübchen auftreten, sondern eine Scheinfläche, die ihre Entstehung der nie zu verhindernden Entwicklung der zahllosen Hügelchen verdankt: Sie ist eine Folge der Inhomogenität des Kristallbauwerks.

Die augenscheinlich große Löslichkeit des Kristalls in den Gebieten dieser Hügelfelder ist wesentlich durch die Diffusion im Lösungsmittel bedingt, wobei aber auch Zahl, Form und Lage der Hügel eine Rolle spielen. In der Mitte der Hügelfelder bieten die Hügel ihre sämtlichen Begrenzungsflächen dem Atzmittel zum Angriff dar und es kann hier die Abtragung am schnellsten erfolgen. An manchen Randgebieten der Hügelfelder treten weniger Atzflächen an den dort liegenden Atzhügeln auf, während an den Randgebieten des Hügelfeldes, wo sich bei fortgeschrittener Lösung die Spitzen und Ecken des Lösungskörpers entwickeln, dem Atzmittel nur einzelne Atzflächen von den Atzhügeln dargeboten werden. Es hat so an den Randgebieten der Hügelfelder auch die Größe der Verschiebungsgeschwindigkeit der Ätzflächen an den Hügeln einen Einfluß auf die Neigung der resultierenden Scheinfläche. Die allgemein zu beobachtende kugelförmige Rundung der Hügelfelderfläche in ihrer Mitte entspricht dagegen der Atzform der nichtkristallisierten Körper, indem an diesen Stellen, wegen der zahllosen Hügelbildungen mit ihren rasch wechselnden Ätzflächen, das Ätzmittel Verhältnisse vorfindet, die denen an amorpher Materie nahekommen.

#### J. FROMME, Egeln

legte vor und besprach quarzführende Fayalitgabbros (nach RAMDOHR), Orthit und Gadolinit in und auf Pegmatit, Carcaro und Nephrit, sämtlich aus dem Radautal im Harz. Nach Fromme's Ansicht muß für diesen Fundort an einer Entstehung des Carcaro und des Nephrit aus Pyroxen und aus Serpentin festgehalten werden. Im übrigen kündigte er das demnächstige Erscheinen seines regionalen Werkes: Die Minerale des Brockengebirges, insonderheit des Radautales an.

<sup>1)</sup> Neues Jahrb. f. Min. usw. 1895/96, Beil.-Bd. 10, S. 464—469.
2) Amer. Journ. Sc. [4] 1917, Bd. 43, S. 223—236; Ref. Neues Jahrb. 1924, I., S. 172—173.

## Über den Chemismus der Muskowite.

Von

#### J. JAKOB.

Es dürfte längst bekannt sein, daß sich die chemischen Analysen der wenigsten Muskowite auf die herkömmliche einfache "Orthosilikatformel" verrechnen lassen. An Hand von zehn neuen chemischen Analysen wurde nun gezeigt, daß diesen Mineralen dennoch ganz bestimmte stöchiometrische Gesetzmäßigkeiten zugrunde liegen, die jedoch noch nicht näher erklärt werden können. Die Analysen lassen sich nämlich auf Moleküle der folgenden Art verrechnen:

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Al}(\operatorname{SiO}_{6}\operatorname{SiO}_{2})_{3} \\ \operatorname{H}_{4}^{1} \end{bmatrix} \overset{\operatorname{Al}_{5}}{\underset{\operatorname{H}_{2}}{\operatorname{K}_{2}}} \quad \begin{bmatrix} \operatorname{Al}(\operatorname{SiO}_{5}\operatorname{SiO}_{2})_{3} \\ \operatorname{H}_{2} \\ \operatorname{Hg}_{8} \end{bmatrix} \overset{\operatorname{Al}_{2}}{\underset{\operatorname{H}_{2}}{\operatorname{H}_{2}}} \quad \begin{bmatrix} \operatorname{Al}(\operatorname{SiO}_{4}\operatorname{SiO}_{2})_{3} \\ \operatorname{H}_{2} \\ \operatorname{Hg}_{2} \end{bmatrix} \overset{\operatorname{Al}_{2}}{\underset{\operatorname{H}_{2}}{\operatorname{Hg}_{3}}}$$

Diese Teilmoleküle stehen nun zueinander in einfachen rationalen Verhältnissen; es wurden folgende Zahlen gefunden:

10:0

9:1

8:2

6:4 bzw. 6:3:1

3:7

Möglicherweise werden sich noch andere derartige Verhältnisse finden lassen. Die ausführliche Arbeit erscheint in der Zeitschrift für Kristallographie.

#### F. RINNE ZU J. JAKOB, Glimmer.

Daß die Orthosilikatformel für Muskovit  $\mathrm{KH_2Al_3Si_3O_{12}}$  das chemische Konstitutionswesen des Minerals nicht trifft, wird nach meiner Meinung durch die experimentellen Erfahrungen über den Ab- und Umbau der Glimmer erwiesen. Bereits Brun erkannte, daß ein Verjagen des Wassergehaltes durch Glühen von Glimmern im Vakuum keine optische Veränderung hervorruft. Ich fand, daß auch im Röntgen-Drehspektrogramm sich nach der Wasserziehung keine Veränderung zeigt und ferner, daß

beim oxydierenden Glühen von Muscovit und Biotit ersterer praktisch optisch einachsig, letzterer optisch zweiachsig mit kräftiger Achsendispersion wird. Glühen in reduzierender Atmosphäre macht diese optischen Anderungen rückgängig, und der röntgenooptische Befund ist der alte. Die Glimmer ertragen ohne Einsturz ihrer Kristallstruktur eine mit Entwässerung verbundene Oxydation Fe Fe und eine Reduktion mit Fe  $\rightarrow$  Fe zum Zeichen,  $II \rightarrow III$ daß es sich dabei um konstitutionell nicht wesentlich bedeutsame Vorgänge handelt. Die Orthosilikatformel trägt dem indes durchaus keine Rechnung;

somit kann sie als Konstitutionsformel der Glimmer nicht zu Recht bestehen. In dem Sinne stimme ich auf Grund meiner obigen Erfahrungen ganz mit den Darlegungen von J. JAKOB überein. Die von letzterem vorgelegten genauen Analysenwerte werden im Verein mit röntgenographischen Untersuchungen uns der Kenntnis der stereochemischen Art der Glimmer näher bringen.

## Über die regelmäßige Aufwachsung von Natronsalpeter auf Kalkspat.

Von

A. JOHNSEN, Berlin

Über das "Gesetz" dieser Verwachsung findet man in der Literatur nur unzureichende und einander widersprechende Angaben. Die Erklärung hierfür ist die, daß zur völligen Beschreibung der gegenseitigen Lage beider Kristalle, wenn die Winkel jedes Kristalles bekannt sind, nicht weniger als fünf gemeinsame Winkel gemessen werden müssen und daß außerdem nicht nur eine einzelne gegenseitige Lage besteht, sondern unendlich viele. Diese vielen Stellungen fallen, wie meine zahlreichen Messungen ergaben, in einen bestimmten Streubereich, der sich genau und einfach kennzeichnen und durch eine stereographische Projektion deutlich veranschaulichen läßt. Man kann sich die Gesamtheit der verwirklichten Lagen erklären, wenn man annimmt, daß sich jede Spaltungsebene des Salpeters einer solchen des Kalkspates parallel zu stellen sucht und ebenso jede Spaltungskante; das wird besonders verständlich, wenn man sich die Spaltungsfläche des Kalkspates, auf der die Aufwachsung erfolgt, nicht geometrisch eben, sondern mit treppenartigen Partien ausgestattet denkt, deren Treppenstufen den drei Spaltungsebenen parallel sind.

Jene Verwachsungen entstehen auch dann, wenn man auf die frische Spaltungsfläche des Kalkspates anstatt der wässerigen Salpeterlösung einen schmelzflüssigen Tropfen von Salpeter bringt.

Daß Dolomit, Magnesit und Eisenspat gar nicht oder doch viel seltener als Kalkspat solche Verwachsungen mit Salpeter liefern, hängt vermutlich damit zusammen, daß die Adhäsion der Salpeterlösung auf den Spaltungsflächen dieser drei Mineralien nachweislich viel geringer ist als bei Kalkspat. Diese geringere Adhäsion darf wohl auf größere Grenzflächenspannung zurückgeführt werden und diese wiederum auf geringeren chemischen Umsatz zwischen Karbonat und NaNO3 und auf die geringere Differenz der beiden Gitterparameter.

Die sattelartig geformten Rhomboeder+R von Braunspat zeigen den Bau von Schichtkristallen; wenn sich flachere, chemisch etwas abweichende Kriställchen besonders auf den Ecken und Kanten eines

Braunspat-Kristalles so anlagern wie der Salpeter auf dem Kalkspat, dann wird jene Sattelform resultieren, die in der Tat keine bloße Oberflächenbildung, sondern im Bau der Schichtkristalle begründet ist und demnach auch an Spaltungsstücken hervortritt. Überhaupt sind bei Schichtkristallen zwei aufeinanderfolgende chemisch verschiedene Schichten weder mit ihren Gitterebenen noch mit ihren Symmetrieelementen genau parallel, wodurch eine Spannung und somit auch die Zweiachsigkeit von Turmalin, Vesuvian usw., sowie die Sektorenbildung von Topas hervorgerufen wird.

### Konstanz und Variabilität in Kristallhabitus und Tracht erläutert an Hand zentralalpiner Vorkommen.

Von

#### J. Koenigsberger, Freiburg.

Die zentralalpinen Kluftmineralien stellen einen syngenetischen Typus (P. Niggli) dar. Sie sind etwa gleichzeitig unter ziemlich einheitlichen Entstehungsbedingungen bei Temperaturen zwischen 150 und 500° und in einer diesen Temperaturen entsprechenden Wasserdampfkonzentration auskristallisiert. Die Kohlensäurekonzentration wechselte stärker. Der Temperatureinfluß ist aus der Sukzession (im Gegensatz z. B. zu den Vorkommen der Erzgänge) deutlich zu ersehen. Die chemisch-physikalischen Einflüsse der Lösungsgenossen sind durch die Beschaffenheit des Gesteins der Kluft bedingt.

Man kann vorläufig folgende Einteilung der zentralalpinen Mineralien

nach Variabilität von Habitus und Tracht geben.

1. Mineralien mit konstantem Habitus. Unter diesen befinden sich solche, deren Habitus nicht nur in den alpinen Mineralklüften, sondern überhaupt konstant sind. Auf diese Gründe für allgemeine Habituskonstanz bei einzelnen Mineralien weisen die Untersuchungen von P. NIGGLI über den Zusammenhang von Raumgitter und äußerer Form. — Als Beispiel solcher alpinen Kluftmineralien seien ausgeführt: Kalkeisen- und Kalktongranat. Das Rhombendodekaeder ist Habitus-bestimmend. — Galenit zeigt vorherrschend Würfelform, daneben kleine Oktaederflächen. — Bei Brookit ist Habitus-bestimmend (110). — Beryll, Monazit, Axinit und bis auf Feinheit der äußeren Form auch Quarz und Turmalin haben in den Hauptzügen konstanten Habitus. Es sind Mineralien, die meist keine ausgesprochene Spaltbarkeit haben und die häufig der höchstsymmetrischen Klasse des betreffenden Kristallsystems angehören.

2. Mineralien mit temperaturabhängigem Habitus. Ein bekanntes Beispiel (G. v. Rath, R. L. Parker, G. Kalb) bietet Calcit. Als ältestes Mineral bei der höchsten Temperatur ausgeschieden ist Calcit tafelförmig nach der Basis, in der späteren Sukzession rhomboedrisch und als jüngstes Mineral aufgewachsen spitz skalenoedrisch. Hier nimmt die Ausdehnung der Formen nach der Hauptachse mit sinkender Temperatur zu.

Es scheint eine häufige Eigentümlichkeit zu sein, daß je tiefer die Bildungstemperatur eines Kristalls liegt, um so stärker Streckung nach einer bevorzugten Achse erfolgt. So sind die alpinen Kluftmineralien langgestreckt, häufig haarförmig. Hornblende kommt fast nur als Amiant vor. Epidot, Turmalin, Diopsid, Phenakit, auch Zirkon sind langgestreckt. Als Pegmatit- und noch mehr als Gesteinsmineralien sind sie kurzprismatisch. Dagegen sind für Rutil die Lösungsgenossen mit maßgebend. Doch findet man Rutil langgestreckt haarförmig fast nur als Mineral tiefer Temperatur.

- 3. Mineralien, deren Habitus von ihrer Größe abhängt. Diese Abhängigkeit ist nicht stark; sie ist naturgemäß am leichtesten bei den Mineralien zu konstatieren, die häufig und in einer Kluft in großen Massen vorkommen. Für Quarz gilt, daß er in sehr großen und sehr kleinen Kristallen flächenarm, in mittelgroßen flächenreicher, in kleinen flächenärmer ist.
- 4. Mineralien, deren Habitus durch Lösungsgenossen stark beeinflußt wird. Rutil ist zusammen mit Eisenspat langgestreckt haarförmig und dunkel gefärbt, mit Dolomit und Magnesit zusammen kurz prismatisch mit zahlreichen schönen Flächen, und zeigt die normale Eigenfarbe. Mit Hämatit zusammen, auch wenn nicht auf Hämatit aufsitzend, ist Rutil oft nach einem Prisma abgeflacht. Pyrit ist im Aaregranit fast nur vom Würfel begrenzt, in den Schiefern der Tremolaserie und im Dolomit vorwiegend vom Pentagondodekaeder. Albit ist in Gneisen vorwiegend weiß und zeigt Peraklinhåbitus; in kalkreichen Sedimenten kommt er in klaren Albitzwillingen vor.

Zu der Beeinflussung durch Lösungsgenossen gehört auch die durch Beimengungen, die dem Auge sichtbar sind. — So zeigt z. B. Fluorit rosarot gefärbt das Oktaeder, blau und farblos meist Würfel, violett und rötlich violett neben Würfel Oktaeder und Rhombendodekaeder. Es gibt Vorkommen, wo das rosarote Oktaeder von schwach bläulichem Würfel umwachsen wird. — Anatas zeigt blaugefärbt die Protopyramide. Je dunkler die Farbe, um so mehr ist die Form treppenartig nach der Hauptachse zugespitzt und verlängert. Der rotbraune Anatas ist erheblich kürzer. Anatas mit der gelben Eigenfarbe ist überaus flächenreich und nach der Basis abgeflacht.

- 5. Mineralien, deren Habitus von der Ausscheidungsart abhängig ist. — Sphen schwebend in Chloritsand ausgeschieden bildet fast stets Kreuzzwillinge. Aufgewachsen auf der Stufe dagegen ist sein Habitus je nach den Lösungsgenossen und, was dasselbe bedeutet, nach seiner Farbe sehr wechselnd.
- 6. Mineralien mit völlig variablem Habitus. Auf derselben Stufe und ohne merklichen Sukzessionsunterschied zeigt Apatit kurz- und langprismatische Formen, in geringem Maß wechselt auf ein und derselben Stufe Hämatit den Habitus, vielleicht zusammen mit dem Titangehalt. Bei Idokras sind bisweilen Habitusunterschiede auf der gleichen Stufe vorhanden.

Feinheiten des Habitus werden von regionalen, unbekannten, Bedingungen beeinflußt. So sind z.B. bestimmte Rhomboeder für den Quarz im Tessinermassiv und andere im Adulamassiv kennzeichnend, während im Aare- und Gotthardmassiv steile Rhomboeder selten und dann meist andere sind als im Adula- und Tessinermassiv. Die Quarz begleitenden größeren Mineralien sind in den Klüften des Aaregranit dieselben wie in denen des Adulagneises. Auch ist die Sukzession die gleiche.

Autoreferate.

Der Habitus des Adular ist außer von den Lösungsgenossen anscheinend noch regional beeinflußt. Man kann z. B. Adular aus dem Urserengneis von solchem aus dem Gotthardgranit trotz ähnlicher Paragenese unterscheiden.

Eine gegenseitige Anpassung der Tracht, die wohl auf Lösungsgenossen beruht, kann nicht als Eigenschaft von bestimmten Mineralien, d. h. von Kristallen mit bestimmtem Raumgitter, bezeichnet werden. Man findet z. B., daß auf derselben Stufe Quarz, Albit, Apatit in aneinander gereihten Kristallen auftreten. In anderen Klüften zeigen Adular, Sphen, Quarz zusammen rhomboedrische Tracht durch Flächenverzerrung. — Die Tracht ist bisweilen auch von der Lage des Kristalls, d. h. vom Einfluß der Schwerkraft abhängig. So findet man die gewundenen Quarze fast nur auf der oberen horizontalen Kluftwand nach unten hängend.

Diskussion zum Vortrag von Herrn Koenigsberger.

F. RINNE. Bei der Beurteilung der Kristalltrachten empfiehlt es sich, nicht lediglich die Flächen entwicklungen in Betracht zu ziehen, sondern das Moment der Kanten, als Ausdruck von Atomreihungen mit zu berücksichtigen. Wie ich verschiedentlich in Veröffentlichungen betonte 1), erscheint mir die Rangordnung der Kanten auf Grund ihrer Reihungsdichte bedeutsam und wichtig für die Erklärung des Wechsels im Kristallhabitus. In dem Sinne ist es z. B. minderbefremdlich, daß der Quarz einmal in Richtung der Prismenkante gestreckt ist, andererseits (beim Chalcedon) nach einer Senkrechten dazu. Die Kanten (Zonen) (1010): (0110) und (1010): (1011) sind ja beide Hauptfeinbauelemente des Minerals.

 $<sup>^{1)}</sup>$  Vgl. z. B. F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie, 1921, Fig. 13.

# Petrochemische Untersuchung ungarischer Eruptivgesteine.

Mit Analysen von H. F. HARWOOD, London.

Von

B. MAURITZ, Budapest.

Es wurden die Liparite und Andesite des Mâtragebirges in geologischpetrographisch-chemischer Beziehung untersucht. Die Eruptionen der Liparite
wiederholten sich mindestens dreimal in dieser Gegend; es waren wahrscheinlich submarine Eruptionen. Hauptausbruch der Andesite in der Miocänzeit.
Auf Grund von 20 neuen Analysen (Analytiker Mauritz) wurden die
Differentiationsdiagramme konstruiert; bemerkenswert ist, daß die basischen
Pyroxenandesite teilweise schon in die Reihe der Anorthosite gehören.
Nördlich vom Mâtragebirge befinden sich pliocäne Basalte (mehrere neue
Analysen von Harwood); diese Gesteine müssen als Tephrite und Basanite
bezeichnet werden.

#### Die Kristallstruktur von Granat.

Von

G. MENZER, Berlin.

Über die Kristallstruktur der Granate liegt bisher nur eine Veröffentlichung vor; es ist eine vorläufige Mitteilung von Nishikawa aus dem Jahre 1916. Er fand für einen manganhaltigen Almandin ein raumzentriertes Gitter mit der Kantenlänge 11,6 Å und 8 Granatmolekülen im Elementarwürfel; als Raumgruppe gibt er Oh an. Über die Lage der Atome macht er nur unbegründete Angaben.

Ich untersuchte nach der Pulvermethode einen fast reinen, hellrosa gefärbten Kalktongranat aus Xalostoc in Mexiko und fand dabei folgendes:

- 1. ein raumzentriertes Würfelgitter,
- 2. die Kantenlänge des Elementarwürfels:

$$11,80 \pm 0,06 \, \text{Å},$$

- 3. die Raumgruppe Oh mit 8 Molekülen im Elementarwürfel.
- 4. Die Aluminiumatome liegen in den 16 Symmetriezentren [0, 0, 0]; die Punktlage [\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}] ist unwahrscheinlich, weil dann die geschätzten Intensitäten mit den berechneten schlecht übereinstimmen und weil dann die Al- und Ca-Atome viel näher aneinander liegen als die Atomradien gestatten.
- 5. Die Ca-Atome nehmen die 24 zählige Punktlage  $[0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]$  ohne Freiheitsgrad ein.
- 6. Die Si-Atome nehmen die zweite mögliche 24 zählige Punktlage, nämlich [0, \(\frac{1}{4}\), \(\frac{3}{8}\)] ein. Die berechneten und geschätzten Intensitäten würden wesentlich schlechter übereinstimmen, wenn man die Caund Si-Atome vertauscht.
- 7. Die Sauerstoffatome befinden sich in einer 96 zähligen Punktlage mit 3 Freiheitsgraden; die Parameter sind:

$$[0.035 \pm 0.02; 0.055 \pm 0.02; 0.650 \pm 0.03].$$

Jede andere Punktlage würde Interferenzen liefern, deren Intensitäten im Widerspruch mit den beobachteten stehen.

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

Um jedes Si-Atom liegen 4 Sauerstoffatome in den Ecken eines tetragonalen Bisphenoids, dessen Mittelpunkt das Si-Atom bildet; ähnlich liegen 4 Sauerstoff-Atome um ein Ca-Atom; sie bilden ein rhombisches Bisphenoid. Um jedes Al-Atom liegen 6 O-Atome gleichweit entfernt.

Die 32 zähligen und die 48 zähligen Punktlagen mit einem Freiheitsgrad habe ich für den Sauerstoff nicht berücksichtigt, weil chemisch kein Grund vorliegt, mit 2 oder 3 verschiedenen Arten von Sauerstoffatomen

zu rechnen.

Mit der BRAGG'schen Atomradienhypothese stimmen die gefundenen Werte gut überein. Es ist der Abstand

Diese Übereinstimmung ist deswegen besonders bemerkenswert, weil die Atomörter direkt aus den Röntgenspektren berechnet wurden und nicht mittels spekulativer Betrachtungen auf Grund der Atomradienhypothese.

# Beobachtungen an Magnetit-Ilmenit-Eisenglanz und Überlegungen über das System FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>.

Von

Paul Ramdohr, Clausthal (Harz).

Eine Zusammenstellung der Analysen ergibt auch bei vom Analytiker für homogen gehaltenem Material für die Minerale Eisenglanz, Magnetit, Ilmenit und z. T. auch für Rutil, Pseudobrookit usw. derartige Abweichungen von der Idealformel, daß man an überaus weitgehende Mischbarkeit denken könnte. Ob man das tatsächlich so deuten darf, wurde an sehr großem Beobachtungsmaterial bei Hämatit, Magnetit und Ilmenit untersucht. Besonders dankbar war die Anschliffuntersuchung bei Erzen, die aus magmatischen Gesteinen mit möglichst genau bekannter Geschichte stammten. Die Fülle des sich ergebenden Tatsachenmaterials läßt sich schlecht in einem kurzen Referat darstellen.

- 1. Fe $_2$ O $_3$ -Fe $_3$ O $_4$ . Die Angabe von Sosman und Hostetter, daß eine unbeschränkte Mischbarkeit vorliegt, findet in der Natur keinerlei Stütze, die von ihnen angeführten Beispiele von FeO-reichem Eisenglanz bzw. Fe $_2$ O $_3$ -reichem Magnetit erweisen sich, wie schon Broderick nachweisen konnte, als sehr feine Gemenge. Insbesondere ist der "Martit" stets ein ursprünglich als Fe $_3$ O $_4$  wohldefinierter Magnetit, der durch sekundäre Vorgänge ganz oder z. T. in Eisenglanz pseudomorphosiert wurde, nicht etwa ein Mischkristall. Ganz geringe Mischbarkeit, etwa in dem von Ruer und Nakamoto angegebenen Maße  $4^0$ O $_0$  bzw.  $2^0$ O $_0$ , ist dagegen wahrscheinlich. Auch die noch Fe $_2$ O $_3$ -haltigen aus Hämatit durch Kontaktmetamorphose usw. hervorgegangenen Magnetite sind stets Gemische.
- 2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeTiO<sub>3</sub>. Den Schlüssel des Verständnisses bildet der Vergleich von "Titanomagnetiten" in Tiefengesteinen, in relativ langsam und in schnell erstarrten Ergußgesteinen. In dem letzten Fall liegen auch bei stärksten Vergrößerungen homogene Mischkristalle vor, die dem Auge den Ti-Gehalt durch etwas ungewöhnliche Reflexfarbe gegenüber normalen Magnetiten verraten. In langsam abgekühlten Gesteinen sind die Titanomagnetite stets entmischt in Magnetit und Ilmenit. Die Verwachsungsart ähnelt sehr häufig der des Kamazit und Plessit in Meteoreisen, kann aber auch ganz andere Bilder ergeben. In einem Gestein vom Katzenbuckel ist die Entmischung gerade im Entstehungszustand fixiert. In einigen Fällen scheint die Entmischung in zwei Generationen vor sich gegangen zu sein.

Der Gehalt an FeTi $\rm O_3$  geht bei Titanomagnetiten bis etwa  $50^{\,0}/_{\rm 0}$ . Darüber hinaus finden sich — viel seltener — eigenartige Verwachsungen von Ilmenit mit Magnetit, in denen Ilmenit das formgebende Mineral ist. Auch sie sind entmischte Mischkristalle, wie aus vielen Gründen sichergestellt ist. Diese "Magnetoilmenite" scheinen sich bei schon viel höherer Temperatur zu entmischen als die "Titanomagnetite". In einem Fall (Sudbury) fand die Entmischung schon statt, bevor der letzte Rest der magmatischen Sulfide (Pentlandit, Magnetkies, Kupferkies) erstarrt war; diese Minerale verdrängen nämlich selektiv nur die Magnetitlamellen. In einem Fall ist in einem solchen "Magnetoilmenit" die Menge des Fe $_3$ O $_4$  höher als die des Fe $_3$ O $_4$ 

3. FeTiO3-Fe2O3. Auch hier sind Ausscheidungen aus langsam und schnell abgekühlten Gesteinen verschieden. Die "Ilmenite" der Ergußgesteine sind auch bei hohem Gehalt an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> meist homogen, diejenigen aus Tiefengesteinen erweisen sich dagegen als durch Entmischung entstandene Verwachsungen von Crichtonit und Hämatit in allen Mengenverhältnissen, wobei der untergeordnete Gemengteil jeweils in Form von Linsen eingelagert ist. Die Größe dieser Linsen ist abhängig von der durch den geologischen Befund wahrscheinlich gemachten Abkühlungsdauer. Über einen gewissen Gehalt an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Ilmenit bzw. an FeTiO<sub>3</sub> im Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinaus erfolgt die Entmischung in zwei sehr deutlich verschiedenen Generationen von Entmischungskörpern. Sehr geringe Gehalte an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. an FeTiO<sub>3</sub> machen sich nicht mehr als Entmischungskörper bemerkbar. In den bei hoher Temperatur gebildeten Mischkristallen von FeTiO3-Fe2O3 ist zonar der Gehalt verschieden; im Innern sind stets Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichere Kerne, der Rand ist reines FeTiO<sub>3</sub>. Das deutet auf den höheren Schmelzpunkt des Hämatits einerseits und auf den immerhin merklich verschiedenen Verlauf von Solidus- und Liquiduskurve andererseits hin.

Aus dem bisher Gesagten lassen sich dann die wahrscheinlichen Diagrammtypen der binären Systeme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeTiO<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-FeTiO<sub>5</sub>, FeTiO<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>5</sub>O<sub>4</sub>-FeTiO<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>

 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  konstruieren.

An der Diskussion beteiligten sich: MÜGGE, NIGGLI und der Vor-

tragende.

Die ausführliche Veröffentlichung mit zahlreichen Photographien erfolgt in der Festschrift zum 150 jährigen Bestehen der Clausthaler Bergakademie, Clausthal, Oktober 1925.

## Über Spannungen und Entspannungen.

Von

#### FRIEDRICH RINNE, Leipzig.

- 1. Nach Ansicht des Vortragenden empfiehlt es sich, bei Erwägungen über das Wesen der Spannungsumstände primäre (normale) Spannungen von sekundären (anomalen) Spannungen zu unterscheiden. Primäre Spannungen werden durch die feinbaulichen Druck- und Zugkräfte veranlaßt, welche die normale Aggregation der Bauteile bedingen, so bei der Vereinigung von Elektronen zu Atomen, von Atomen zu Molekülen, von Molekülen zu parakristallinen Stoffen (mit nur nach einer Baurichtung parallelisierten Teilen) oder von Bauteilen atomistischer oder molekularer Art zum dreidimensional periodischen Raumgitter der Kristalle. Die CoulomB'schen Kräfte der Anziehung und die in nächster Nachbarschaft wirksamen BORNschen abstoßenden Kräfte halten solche primär gespannten Systeme zusammen. Das Maß der Spannung wird durch den jeweiligen Wärmegrad beeinflußt. Er bestimmt die Wandlung der Stoffe in die Zustände gasiger, flüssiger und kristallinfester Art, sowie in die Unterzustände der Modifikationen, die nach vorbereitender allmählicher Verstärkung der primären Spannung im allgemeinen sprungweise wechseln. Dabei kommt es, wie z. B. beim Quarz auch röntgenographisch leicht nachzuweisen ist, zu einer Atomumlagerung (trigyrische hexagyrische Anordnung) und, wie die optischen Verschiedenheiten zeigen, zu einer Anderung der Elektronenbahnen, also zu einer Atom deformation.
- 2. Sekundäre Spannungen sind als Zusatzspannungen gekennzeichnet. Sie lassen sich den primären Spannungszuständen aufprägen durch mechanische Beanspruchung der Materialien, gleichwie durch den Einfluß magnetischer, elektrischer oder stofflicher Felder. Das Maß der sekundären Spannung wird wie das der primären durch den Wärmegrad, als Ausdruck der feinbaulichen Beweglichkeit, bedingt.
- 3. Die feinbauliche Änderung durch sekundäre Spannung im Vergleich zur reinen, normalen Struktur besteht in sekundären Atomverlagerungen und Atomdeformationen. Wird beispielsweise ein Steinsalzstab durch Druck in seiner Längsrichtung verkürzt, so stellt sich der Vorgang feinbaulich als Näherung der Atome dar. Im übrigen erweist der beanspruchte Stab durch eingetretene Doppelbrechung, daß sich in den äußeren, negativ elektronischen Atomzonen, dem "Sitz" der Optik und Chemie, Änderungen im Sinne einer sekundären Atomdeformation vollzogen haben.

4. Einen Anhalt für das Maß der Kräfte, das für sekundäre Atomverlagerungen nötig ist, liefern die Zahlen des Elastizitätsmoduls. Es sind sehr beträchtliche Größen, die bei Steinsalz an 4000 kg/qmm, bei Gläsern 3000—8000 kg/qmm, bei Korund sogar 52 000 kg/qmm betragen. Ebenso anschaulich erweisen die bekannten Deformations-Spannungsdiagramme in ihrem steilen Aufstieg der figurativen Linie, daß für die in Rede stehenden sekundären Atomverlagerungen starke Kräfte benötigt werden. Bei feinbaulich bekannten Stoffen lassen sich diese Atomverlagerungen auf Grund solcher Beobachtungen leicht in Zahlen angeben. Beispielsweise würde die Kantenlänge des Elementarwürfels von Steinsalz vor dem Zerreißen (das nach Joffé bei einer Zugspannung von 0,45 kg/qmm eintritt) um nur 0,0056·10—8 cm vergrößert sein.

Im Gegensatz zu diesen Umständen kann man sekundäre Atomdeformationen schon bei Anwendung sehr kleiner Kräfte erzielen. Ruft doch das zarte Biegen eines Glasstabs mittels Fingerdruck bereits deutliche Doppelbrechung hervor. Vergleichsweise handelt es sich hier um Störungen der Planetenbahnen, während die Atomverlagerungen Dislokationen der Sonnen als Hauptmassen des Systems entsprechen würden.

5. Besonders geeignete Beispiele für das Studium dieser Umstände sind durch Druck, Zug bzw. Biegung oder Drillen beanspruchte Gläser, auch Steinsalz und Sylvin. Beim Abschrecken tritt deutlich der Einfluß der Begrenzungsflächen hervor; es ist indes hierbei an Steinsalz und Sylvin eine Komplikation insofern nicht zu verkennen, als außer den optischen Würfelsektoren der abgeschreckten Spaltstücke auch diagonal blattförmig gestreckte Felder auftreten, die um 45° verwendet auslöschen. Sehr verwickelte Spannungserscheinungen lassen sich im polarisierten Lichte bei Platten von Steinsalz oder Sylvin erkennen, die dem Vorgange der mechanischen Beanspruchung unter Kerbwirkung, der Durchbohrung, Kugel- bzw. Zylinderdruckprobe und anderen technischen Operationen ausgesetzt waren.

Bei isomorphen Mischungen veranlaßt das Vikariieren der Atome eine Änderung der feinbaulichen Zug- und Druckkräfte, die sich stets als Wechsel der Brechung, bei normalerweise isotropen Stoffen als Doppelbrechung, bei optisch anisotropen Materialien als Wandlung der Doppelbrechung kennzeichnet. Ein sehr schönes Beispiel solcher Umstände bietet die optische Gliederung in Anwachspyramiden beim Granat von Wilui dar: Schnitte nach (101) aus (211), (110) z. B. weisen Felder mit den konoskopischen Austritten der positiven, andererseits der negativen Mittellinie und von Barren auf. Hinsichtlich schon normalerweise doppelbrechenden Stoffen gliedern sich, wie bekannt, (001)-Platten und Vertikalschnitte des brasilianischen Topas in verwickelt aufgebaute optische Felder.

Im Gegensatz zu diesen Mannigfaltigkeiten zeigten die röntgenographischen Beobachtungen des Verfassers an Hand der Lauediagramme keine wesentlichen Verschiedenheiten der Beugungsbilder. Aufnahmen auf den Arealen der optisch wechselnden Sektoren eines Schnittes oder auch solche über die Grenzen mehrerer Felder hinweg sind punkt- und lagengleich. Somit tritt deutlich heraus, daß in der Tat die anzunehmenden Atomverlagerungen im Falle optischer Anomalien sich in kleinem Masse halten im Gegensatz zu den sich kräftig bekundenden Änderungen der die "Gestalt" der Atome umschreibenden Elektronenbahnen. Es liegt somit bei den in Rede stehenden anomalen Stoffen jeweils eine Aggregation von

Wachstumspyramiden niedersymmetrischer Art vor, die durch minimale Atomverlagerung als Ursache bei kräftiger Atomdeformation als Folge gekennzeichnet ist. Die Wachstumssektoren stehen in Beziehung zur fein-

baulichen Symmetrie der Anwachsplatten.

6. Hat man es nach Obigem bei der Zusatzspannung mit sekundären Atomverlagerungen und Atomdeformationen zu tun, so stellt sich eine Entspannung als Atomrücklagerung und Atomrückformung dar. In dem Sinne wirken mechanische Beeinflussungen, wie es beim Nachlassen von Druck oder Zug im Rahmen der Elastizitätsgrenze oder auch bei Rißbildungen an Glas, abgeschrecktem Steinsalz oder Sylvin zu erkennen ist. Oft ist auch, wie bekannt, die Verwendung erhöhter Temperatur sehr wirksam, so bei Glas, Steinsalz und Sylvin. Beim brasilianischen Topas verschwindet, wie der Vortragende fand, auf den Schnitten noch (001) das so sehr auffällige Auseinanderfallen der Auslöschungsrichtungen der Felder; sie löschen nach dem Glühen bei etwa 1000° ohne Substanzverlust nach den Achsenrichtungen aus, wenn auch Differenzen hinsichtlich der Stärke der Doppelbrechung zurückbleiben. Ebenso ist es bei Schnitten der Zone [001]. Röntgenographisch zeigt sich nun gegenüber dem optisch anomalen Zustand keine wesentliche Veränderung.

7. Von besonderem Interesse ist der Ausgleich von Spannungen, wenn die Vereinheitlichung im Akte der Sammelkristallisation¹) über die Grenzen der Individuen hinausgeht. Bedingung für ihr Eintreten ist ein bestimmter Spannungsgrad als Schwellenwert. Er liefert, wie bekannt, das größte Korn. Wird die Reckung (bei Aluminium) über diesen Wert getrieben, so kommt, wahrscheinlich durch Erhöhung der Keimzahl zufolge vermehrter inniger Berührungsstellen wenigstens zunächst ein feineres Gefüge zustande. Bei zu zartem Pulver zerriebenem Steinsalz tritt eine Kornvergröberung bereits bei 100° C ein, bei Sylvin sogar schon bei Zimmertemperatur. Man kann sich davon durch Aufnahmen nach der Lauemethode überzeugen, die am zu untersuchenden Material vor dem Tempern lediglich eine diffus-strahlige Aureole um den Einstich des Primärstrahls ergeben, danach deutliche getrennte Einstiche von Sekundärstrahlen zeigen. Bei Drehspektrogrammen bekundet sich die Sammelkristallisation durch Differenzierung der vorher gleichmäßigen Beugungsringe im Striche.

8. Eine Begleiterscheinung der mechanischen Kaltbearbeitung, also auch der damit auftretenden Spannungen, ist die Verfestigung. Verfasser führt sie allgemein auf Verrauhung zurück. In der Hinsicht spielen als spezielle Ursachen der Verrauhung die Atomverlagerungen mit Atomdeformation eine Rolle, weiterhin die Umstände der Biegegleitungen, sehr wesentlich aber auch die Vermehrung der Reibung zufolge der allgemeinen mit Oberflächenvermehrung verbundenen Korndeformation und die entstandene gegenseitige Verzahnung der Korngrenzen. Alle diese Umstände erhöhen den Widerstand gegen weitere Deformation der Materialien. Ein Ausgleich der sekundären Spannung (Relaxation MAXWELL'S) und der innerkristallinen sowie kornoberflächlichen Verrauhung führen die Materialien in den Normal-

zustand zurück.

<sup>1)</sup> Sammelkristallisation kennzeichnet sich durch Ausbildung geringerer Individuenzahl. Ein seine Nachbarn sich einformender Kristall braucht nicht von vornherein ein besonders großer zu sein. Bei arider Sammelkristallisation spielt ein Lösungsumsatz keine Rolle, wohl aber bei humider Sammelkristallisation.

# Ein neues Verfahren zur Goniometrie auf photographischem Wege.

Von

SIEGFRIED RÖSCH, Leipzig.

Ausführlich in den Abhandlungen d. sächs. Akademie d. Wissensch., Leipzig 1926, Bd. 39 (im Druck).

Ein Kristall wird in bestimmter Orientierung auf den mit 2 Teilkreisen und Justiervorrichtung versehenen Apparat aufgesetzt und in bestimmter Richtung von parallelem Licht getroffen; die Reflexe werden entweder auf einer ebenen, photographischen Schicht oder auf einem Zylinder aufgefangen. Trifft das einfallende Licht den Kristall in Richtung der Polachse, und ist die photographische Schicht senkrecht zu dieser Richtung angeordnet, so gilt für die Orte der Reflexe die Beziehung d = r · tg 20, worin d den Abstand vom Projektionsmittelpunkt, r die Entfernung des Kristalls von der photographischen Schicht, o die Poldistanz der Fläche oder des Flächenelements bezeichnet. Die endliche Größe des Kristalls kann im Bedarfsfalle durch einfache Korrektionsformeln unschädlich gemacht werden, darf aber meist unberücksichtigt bleiben. Haben Platte, Kristallachse und Primärstrahl eine andere Lage zueinander, oder wird auf den Zylinder projiziert, so zeichnen sich die Meridiane und Breitenkreise des Kristalls in bestimmten Kurven auf, unter denen sich in Spezialfällen Kegelschnitte, Sinuskurven und die bekannten Debyekurven befinden. Es wurden berechnete Netze vorgeführt, mit deren Hilfe die Photogramme leicht nach Poldistanzen  $\varrho$  und Meridianwinkeln  $\varphi$  ausgewertet werden können. Weiterhin wurde eine Anzahl von Photogrammen demonstriert, die die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Methode erläuterten.

## Über die Deformationsstrukturen von Aluminiumkristallen und -Kristallhaufwerken und ihre gegenseitigen Beziehungen.1)

Von

E. SCHIEBOLD. Berlin - Dahlem.

Bei mechanischer Beanspruchung von Aluminiumkristallen und Kristallhaufwerken treten nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze inhomogene Formänderungen auf. Der Kristall verhält sich so, als ob er in kleinere Einheiten (Gitterbereiche) entsprechend den Subindividuen, Gleit- und Zwillingslamellen zerfallen wäre, welche sich als nunmehr kinetische Einheiten um kleine Beträge verlagern. Die allgemeinste Lagenänderung eines solchen Gitterbereiches besteht in einer Bewegung des Bereiches als starrer Körper und in seiner Verzerrung<sup>2</sup>). Erstere ist aus Drehungen um kristallographische Richtungen um beliebige Winkelbeträge und aus Gleitungen längs kristallographischer Ebenen und Richtungen zusammengesetzt, deren Betrag infolge der gleichzeitigen Verzerrung keiner Deckschiebung des ursprünglichen Gitters gleich ist (MÜGGE 3)). Die Verzerrung der Gitterbereiche als Summe der Verzerrungen der Elementarkörper ist erfahrungsgemäß von einer viel kleineren Größenordnung als die Bewegung. Inwieweit diese geringfügigen Verzerrungen der Atome zur Erklärung den veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften ausreichen, ist bisher eine offene Frage. Es wäre zu bedenken, daß die bestehende röntgenographische Untersuchung nichts über die Lagenänderung und Verzerrung der Elektronenbahnen aussagt, welche infolge der kleinen Masse der Elektronen viel erheblicher sein könnte als die Verzerrungen der Atomkerne, worauf nach F. RINNE 4) gewisse optische Erscheinungen hinweisen.

Die Röntgenbilder plastisch deformierter Kristalle sind 1. durch eine Gestalts- und Lagenänderung und 2. durch eine Veränderung der Intensität

<sup>1)</sup> Bericht über die Ergebnisse von Untersuchungen, welche gemeinsam mit G. Sachs u. E. Seidl im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung ausgeführt

Vgl. E. Schiebold, Zeitschr. f. Metallk. 1924, Heft 11/12.
 O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. 1898, Bd. 1, S. 155.
 F. Rinne, Vortrag Deutsch. Min. Ges., Zürich 1925; Zeitschr. f. Krist. 1925, 61. Bd., S. 339.

der Interferenzen gekennzeichnet 2). Die Gestaltsänderung besteht im Lauediagramm in einer Zerteilung in schmale Streifen und in (einer annähernd radialen) streifenförmigen Verzerrung (Röntgenasterismus). Die Lagenänderung der Interferenzpunkte und -streifen ist eine Verschiebung entsprechend der Verdrehung des Gitters als Ganzes gegenüber dem Röntgenstrahl infolge der festen Einspannung.

Die mit wachsender Verformung deutlicher hervortretende Symmetrie der Interferenzen beweist, daß sich die (elastisch) verkrümmten Gitterbereiche im Verlauf der Lagenänderung immer mehr mit einer (bzw. mehreren) kristallographischen Richtungen in die Hauptrichtungen des Spannungsfeldes einordnen. Es entsteht eine "Deformationsstruktur" 1) mit einer je nach der Art der Beanspruchung wechselnden Symmetrie, welche durch systematische Röntgenaufnahmen erschlossen werden kann 2). Die wichtigsten technologischen Prozesse (Ziehen und Pressen, Biegen, Walzen und Verdrillen) geben charakteristische Röntgenbilder, welche umgekehrt Rückschlüsse auf die Art der Verformung erlauben. Die genaue Beschreibung der Deformationsstrukturen erfolgt durch Übertragung der im Röntgenbild vertretenen Lagen der Gitterbereiche in die Polkugel (bzw. in die stereographische Projektion). Zur angenäherten Beschreibung genügt die Angabe der kristallographischen Richtungen, welche den Maxima der Streuungsbereiche am nächsten liegen.

- 1. Ziehstruktur<sup>3</sup>). Die Faserstruktur von gezogenen Al-Drähten mit [111] als Faserachse (Zugrichtung) wurde bestätigt. Die Zugstruktur im Fließkegel von Zerreißstäben ist mit der Ziehstruktur im Prinzip identisch, jedoch weniger scharf ausgeprägt. Kristalle und Kristallhaufwerke zeigen trotz äußerlich gleicher mechanischer Beanspruchung nicht immer identische Deformationsstrukturen. Zieht man Aluminiumeinkristalldrähte durch eine Düse aus, so haben die Gitterteilchen gleiche Orientierung wie im polykristallinen gezogenen Draht. Dagegen stellt sich beim frei gedehnten Al-Kristall die Richtung [112] in die Drahtachse ein. Die "Umschnürungsspannungen" beim Ziehen durch die Düse wirken demnach ähnlich, wie die Spannungen, welche im Kristallhaufwerk an den Kornbegrenzungen der Kristalle infolge der gegenseitigen Behinderung entstehen.
- 2. Druckstruktur 4). Die Druckstruktur einer gestauchten Al-Probe ist eine Faserstruktur, bei welcher die Gitterbereiche annähernd mit [110]-Richtungen parallel zur Druckrichtung liegen.
- 3. Walzstruktur3). Die Walzstruktur von flach gewalzten Al-Blechen wurde bestätigt. Die Gitterbereiche liegen mit [112]-Richtungen mit einer Abweichung von einigen Graden parallel zur Walzrichtung und mit [110]-Ebenen parallel zur Walzebene und nehmen zwei zur horizontalen und vertikalen Symmetrieebene spiegelbildliche Lagen ein. Beim Walzen von Einzelkristallen stellen sich die Gitterbereiche in der Endlage in die Nähe der einen oder anderen zur Vertikalebene spiegelbildlichen Lage ein. Die Erreichung der Endlage und die Streuung sind in hohem Maße

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) M. Polanyi, Naturwiss., Bd. 9 (1921), S. 337/40; Bd. 10 (1922), S. 411.
<sup>2</sup>) K. Weissenberg, Ann. d. Phys., Bd. 69 (1922), S. 409.
<sup>3</sup>) Literatur s. bei E. Schiebold 2).

<sup>4)</sup> G. Sachs u. E. Schiebold, Naturwiss. 1925, Bd. 13, S. 964; Zeitschr. V. d. J. 1925, Nr. 50, S. 1557; Nr. 51, S. 1601. Hier auch ausführliche Literaturangaben.

von der Ausbildung, Lage und Orientierung der Kristalle im Walzgut abhängig 1).

- 4. Torsionsstruktur<sup>2</sup>). Bei einseitiger Torsion von Al-Kristallen und -Kristallhaufwerken entsteht eine Torsionsstruktur. Die Gitterteilchen liegen in der Endlage größtenteils mit [111] zum geringeren Teile mit [100] parallel zur Torsionsachse. Die Streuung der kristallographischen Richtungen ist auch bei sehr weitgehender Torsion erheblich größer als beim Zug, Stauch- oder Walzvorgang. Bei wechselseitiger Torsion eines Kristalls um gleiche Beträge wird die ursprüngliche Struktur nur annähernd wiederhergestellt, es bleibt stets eine gewisse Streuung der Gitterbereiche zurück. Durch nachträgliches Glühen kann der Kristall nur teilweise zum Ausheilen gebracht werden, da der Asterismus nicht verschwindet und außerdem auch anders orientierte Kriställchen entstehen.
- 5. Hochsymmetrische Deformationsstrukturen <sup>2</sup>) lassen sich durch Superpositionen von kleinen Deformationen in verschiedenen symmetrischen Richtungen erzielen. So führt das wechselseitige Stauchen von Al-Würfeln senkrecht zu den drei Würfelflächen zu einer Deformationsstruktur, in welcher die Gitterbereiche drei symmetrische Lagen einnehmen, welche aus der Stellung des Probewürfels durch Drehung um 45° in je einer der drei Würfelflächen hervorgehen.

Die verschiedenen Deformationsstrukturen von Al-Kristallen und -Kristallhaufwerken haben sehr enge Beziehungen zueinander. Beim frei gedehnten Al-Kristall kommt die Einstellung einer [112]-Richtung in die Richtung größter Längung durch abwechselndes symmetrisches Gleiten auf zwei (111)-Flächen in [110]-Richtungen zustande, deren Symmetrale die [112]-Richtung ist, der Kristall flacht sich in der Querrichtung ab ³). Wird diese Abflachung durch Umschlingungsdruck wie beim Ziehen durch eine Düse oder durch die Hemmungen an den Kornbegrenzungen verhindert, so tritt eine dritte Gleitebene (111) in Aktion, wodurch eine [111]-Richtung als Symmetrale von drei (111)-Flächen bzw. drei [110]-Richtungen in die Richtung größter Längung fällt, wie es bei der Zieh- und Zugstruktur beobachtet wird.

Die Druckstruktur kann formal aus der Zieh- und Zugstruktur dadurch abgeleitet werden, daß beim Druckversuch die Richtungen größter Längung senkrecht zur Druckrichtung liegen. Da dies [111]- und [112]-Richtungen der Gitterbereiche sind, muß eine [110]-Richtung in die Druckachse fallen, welche auf [111] und [112] senkrecht steht. Auch die Walzstruktur des Einzelkristalles läßt sich formal erklären. Der Kristall flacht sich durch wechselseitiges Gleiten parallel zwei [111]-Flächen längs zwei Gleitrichtungen [110] ab, in welchen maximale Schubspannungen herrschen. Die Symmetrale beider Gleitrichtungen [112] stellt sich in der Endlage in die Nähe der Walzrichtung ein. Da die Walzebene eine Symmetrieebene des Walzvorganges ist, haben die Gleitebenen die Tendenz sich symmetrisch zur Walzebene zu stellen, d. h. in der Endlage fällt die winkelhalbierende Ebene (110) mit der Walzebene zusammen. Wie weit die beobachtete

E. Seidl u. E. Schiebold, Zeitschr. f. Metallk. 1925, 17. Jahrg., S. 221, 283, 320, 365.

<sup>2)</sup> G. SACHS U. E. SCHIEBOLD, l. c.

<sup>3)</sup> G. J. TAYLOR u. C. F. ELAM, Proc. Roy. Soc. A. 1925, Vol. 108.

Abweichung der [112]-Richtung von der Walzrichtung etwa auf die Behinderung und das Auftreten weiterer Gleitflächen zurückgeführt werden

kann, sei dahingestellt.

Beim feinkristallinen Haufwerk sind alle möglichen Ausgangslagen vorhanden, mithin stellen sich im idealen Falle je die Hälfte der Gitterbereiche in die zur vertikalen Symmetrieebene spiegelbildlichen Gitterlagen ein.

Man kann somit den Walzvorgang als Kombination von Druck senkrecht zur Walzebene und zusätzlichen Zug parallel zur Walzrichtung auffassen. Der Druck bewirkt die annähernde Einstellung von [110]-Richtungen der Gitterbereiche senkrecht zur Walzebene, der Zug die Einstellung der Richtungen größter Längung [112] und [111] in die Nähe der Walzrichtung.

Eine Vorstellung der geometrischen Verhältnisse bei der Torsion eines Rundstabes führt zur Auffassung, daß eine einmal in Aktion getretene Gleitbewegung nicht mehr abgelöst wird, da sowohl die Gleitbebene der Fläche der größten Schubspannung (Querschnittsebene), wie die Gleitrichtung der Richtung der größten Schubspannung (Tangente an dem Querschnittsumfang) sich nähern.

Die durch das wechselseitige Stauchen bewirkte Anordnung der Gitterbereiche läßt sich als Überlagerung von drei Druckstrukturen mit Bezug auf jede der drei Druckrichtungen auffassen, wobei die gemeinsamen Lagen

besonders intensiv sind.

# Untersuchung über die Regelung des Quarzgefüges kristalliner Schiefer.

Von

Dr. Walter Schmidt, Leoben.

Der Vortragende bespricht die Ergebnisse der Untersuchung des Quarz-

gefüges kristalliner Schiefer mit Hilfe des Universaldrehtisches.

Es wurden die Lagen der optischen Achsen von möglichst vielen Quarzen eines Schliffes in bezug auf diesen eingemessen und die so erhaltenen Kugelkoordinaten in eine flächentreue (nicht stereographische) Projektion der Lagenkugel auf die Schliffebene eingetragen.

Dies ermöglichte eine einfache statistische Auswertung der Besetzungsdichte der einzelnen Teile der Lagenkugel mit Achsenpunkten, woraus dann

Dichtepläne entwerfbar sind.

Die Kritik der Methode hat sich hauptsächlich mit dem Umstande zu befassen, daß die ermittelten Polhöhen der Achsenlagen bedeutend mehr der Gefahr systematischer Fehler ausgesetzt sind als die Azimute. Zur Kontrolle wurden zunächst scheinbar ungeregelte Gefüge herangezogen.

Ein nicht mechanisch hergenommener Granit (Böhmerwald) ergab aber eine ausgesprochene Anhäufung der Quarzachsen an einem Punkte, die nicht auf einem Polhöhenfehler beruht, da an ihrer Abgrenzung das Azimut geradeso beteiligt ist. Möglichkeit der Abbildung eines Vektors bei der Erstarrung, etwa des Temperaturgefälles. Auch ein vollkommen unberührter Tertiärsandstein ergab schwache primäre Regelung, Anhäufung in der Ebene der Schichtung.

Ein anderer Weg der Kontrolle ist die Untersuchung zweier aufeinander senkrechter Schliffe desselben Stückes, da die daraus erhaltenen Dichtepläne durch Drehung ineinander überführbar sein müssen.

Dieser Weg zeigte, daß keine schweren Fehler der Polhöhenbestimmung

vorgefallen sind.

Vorgeführt wurden die Ergebnisse zweier Untersuchungsreihen. Die erste behandelte das Gefüge eines rein mechanisch durchbewegten Gebietes, im S von Leoben, Muglgneise und Quarzit an zum größten Teil orientierten Schliffen. Für das Gebiet ist aus tektonischen Gründen die Durchbewegungsrichtung als S-N annehmbar. Die Striemung des Gesteines, zugleich auch Richtung außerordentlich starker Streckung der Quarzkörner verläuft nicht in der Durchbewegungsrichtung, sondern in der in der Schieferungsebene gelegenen Senkrechten darauf, im "tektonischen Streichen".

Die Schliffe, entnommen einer Strecke von über 20 km Länge, zeigten ein vollkommen einheitliches Gefügebild. Sämtliche Quarzachsen liegen in einem Großkreis, der auf der Schieferungsebene senkrecht steht und durch die Durchbewegungsrichtung geht. Das tektonische Streichen ist vollkommen leer. Im besetzten Großkreis finden sich zwei ausgesprochene Häufungsstellen, eine im Pol der Schieferung, eine zweite angenähert in der Durchbewegungsrichtung. Dabei halten die schwach deformierten Großquarze das Maximum im Pol der Schieferung, die abgescherten, stärker hergenommenen Späne das in der Durchbewegungsrichtung. Es konnte, da die Schieferungsebene nicht vollständig sicher feststellbar war, nicht ermittelt werden, ob das Gefügebild vollkommen rhombisch oder monoklin pseudorhombisch ist.

Eine andere Untersuchungsreihe behandelte kristallisationsschiefrige Gesteine aus der Penninserie, zum Teil aus der Greinerscholle, zum Teil aus dem Val Piora. Es wurden Schliffe gewählt, in denen die Durchbewegungsrichtung durch die Verlagerung des "si" nach Sander in Granaten

festgelegt erschien.

Die Gefügebilder dieser Schliffe waren wieder unter sich einheitlich, aber von den früheren grundverschieden. Wieder war der Großkreis durch die Durchbewegungsrichtung senkrecht auf die Schieferungsebene besetzt, das frühere Maximum im Pol der Schieferung hier aber ein Minimum. Dafür aber die Richtung des tektonischen Streichens ein deutliches Maximum.

Die Streuungen waren bei dieser kristallisationsschiefrigen Reihe be-

deutend größer als bei der früheren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zwar noch zu wenig umfassend, um allgemeine Schlüsse zu ermöglichen. Sie zeigen aber schon, daß die Regelungen der Quarze im Gesteinsgefüge weitgehende Analogie mit denen der Kristalle in verformten Metallen besitzen. Sie zeigen ferner, daß auf diesem Wege wertvolle Anhaltspunkte für die Tektonik gewinnbar sind, einmal aus den Symmetrieverhältnissen des Gefügebildes auf die Richtungen der tektonischen Verformung, andererseits aus der Art des Gefügebildes auf die geologischen Bedingungen der Verformung. Es wurde dabei die Frage aufgeworfen, ob die beiden so verschiedenen Typen der Gefügebilder nicht dadurch bedingt sind, daß im einen Falle der Quarz als Alpha, im anderen Falle als Betaquarz verformt wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchung bestätigen vollkommen die Anschauungen, die Sander auf anderem Wege über die Regelung des Quarz-

gefüges gewonnen hat.

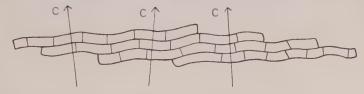
Zum Schluß betont der Vortragende die Wichtigkeit der zur Tektonik orientierten Schliffe, da die anderen für Gefügeuntersuchung nicht brauchbar sind.

#### A. Johnsen, Berlin.

In der Diskussion zu dem Vortrage von Walter Schmidt machte Herr Johnsen folgende Bemerkungen: Ich erkläre mir das Zustandekommen der Trener'schen Gefügeregel (Hauptachse des Quarzes annähernd senkrecht zur Schieferung) etwa so. Ein Quarzkorn geht bei Schubbeanspruchungen in gefaltete Gleitlamellen über, die entsprechend der sogenannten Böhm'schen Streifung ungefähr parallel der Basis orientiert sind, so daß

Autoreferate.

die Basis annähernd parallel der Schieferungsebene des Gesteins liegt. Mit der Fältelung der Lamellen sind Spannungen verbunden, so daß bei der folgenden Rekristallisation jede Gleitlamelle in ein Aggregat von Quarzkristallen zerfällt, deren gegenseitige Grenzflächen zirka parallel der Faltungs-



achse liegen müssen, und die, ebenso wie die ursprünglichen Gleitlamellen, ihre Hauptachsen (optische Achsen) mehr oder weniger senkrecht zur Schieferungsebene gerichtet haben.

Herr Becke bemerkt hierzu, daß diese Erklärung sehr gut auf seine Beobachtungen passe.

## Über Schiebungen am Bleiglanz.

Von

H. SEIFERT, Berlin.

Vom Bleiglanz waren seit längerem verschiedene komplizierte Zwillingsverwachsungen in lamellarer Ausbildung bekannt; es wurden angegeben  $Z_c = (441)$ , (331), (113). Ihre Entstehung auf Grund einfacher Schiebungen nach Gleitflächen war unsicher; ein Schiebungsgesetz konnte für sie bisher nicht formuliert werden, da einerseits in der Natur nur Spaltkörper mit solchen Lamellen beobachtet waren, andererseits ihre künstliche Erzeugung mißlang. Aber auch die wahre Natur dieser Gebilde als Zwillingslamellen war umstritten. Vielfach fand man stark schwankende Winkel zwischen den Spaltflächen der Lamellen und des Hauptkristalls, so daß eine Zurückführung auf einfache Biegungseffekte möglich erschien (f = [1 $\bar{1}0$ ]  $\perp$ t = [110] in T = (001)).

Neue Messungen an Spaltmaterial, das außer den fraglichen Lamellen möglichst geringe Deformationsspuren in Gestalt von Verbiegungen und Krümmungen aufwies, machten das Bestehen der zwei Gesetze (441) und (113) sehr wahrscheinlich. Es zeigte sich innerhalb befriedigender Fehler-

grenzen eine Konstanz der Spaltwinkel.

Gitterschiebungen sind für die bezeichneten Zwillingsgesetze ganz unwahrscheinlich. Die Rechnung ergibt zu  $K_1=(441)$  und zu  $K_1=(113)$  nur solche mit dem Gitter verträgliche zweite Kreisschnittebenen  $K_2$ , die einen sehr spitzen Winkel mit der Gleitfläche bilden. Jede der so berechneten Schiebungen würde außerordentlich große, mechanisch ganz unplausible maximale Kippungen von  $K_2$  erfordern. Voraussetzung der Rechnung war dabei, daß die "Ebene der Schiebung" eine Fläche (110) ist.

Es gelang, natürliche Kristalle mit Wachstumsflächen und den aus diesen durch Schiebung entstandenen Lamellenflächen ausfindig zu machen. Die nicht genügende Zahl der Beobachtungen mußte durch einige Annahmen ergänzt werden, von denen behauptet werden darf, daß sie durch das Ergebnis gerechtfertigt erscheinen. Man gelangt dann zu folgenden Lösungen:  $K_1 = (113)$  mit  $K_2 = (11\overline{1})$  und  $K_1 = (441)$  mit  $K_2 = (001)$ . Beide Schiebungen haben denselben Kippungswinkel von  $K_2$ ; sie sind keine Gitterschiebungen. Auch die folgenden Schiebungsschemata, zu denen man von den vorigen durch einige einfache Beziehungen im Gitter

gelangt, weisen dieselben oder nahezu dieselben Konstanten auf:  $K_1 = (332)$  mit  $K_2 = (11\overline{2})$ ;  $K_1 = (118)$  mit  $K_2 = (110)$ ;  $K_1 = (552)$  mit  $K_2 = (11\overline{3})$ ;  $K_1 = (221)$  mit  $K_2 = (22\overline{5})$ . Einige von diesen sind nach Beobachtungen des Vortragenden tatsächlich ebenfalls in der Natur verifiziert.

Diese geschilderten geometrischen Beziehungen gelten für jedes reguläre Gitter. Ihre Bedeutung für die Bleiglanzstruktur ist noch unaufgeklärt. — Zu den bisher bekannten Beispielen für Nicht-Gitterschiebungen, Rutil und Zinn, ist jetzt ein drittes gekommen.

(Ausführliche Publikation ist in Vorbereitung.)

#### Das Wachstum konkaver Kristallkugeln von Kalialaun.

Von

K. Spangenberg, Kiel.

Versuche bei 290 und 190 C gestatteten bei sehr geringen Übersättigungen das Wachstum von konvexen Kugeln aus Kalialaun besonders gut zu verfolgen. Dabei wurden gleichzeitig auch die Wachstumsgeschwindigkeitsverhältnisse der auftretenden Flächenkombination von (111), (110), (100), (221), (112) und (210) innerhalb angegebener Fehlergrenzen festgestellt 1). Schematisch kann man die Kinematik dieses Wachstums so darstellen, wie wenn die Alaunkugel bereits im Ausgangsstadium die Gleichgewichtskombination der obengenannten Formen gewesen wäre. In Wirklichkeit traten jedoch neben den an den entsprechenden Polen der Kugel neu entstandenen glatten Wachstumsflächen Zwischengebiete auf, die aus lauter kleinen Subindividuen der gleichen Kombination bestanden und deren besonders auffallendes, von der geometrischen Kinematik abweichenden Verhalten bereits a. a. O. S. 211/12 besprochen wurde. Inwieweit diese Abweichung des experimentellen Verlaufs von dem geometrisch erwarteten durch das Vorkommen von einspringenden Winkeln etwa mitbedingt sein konnte, sollte sich bei der Beobachtung des Wachstumsverlaufs von Hohlkugeln ergeben, über die hier kurz berichtet wird. Der formal kinematisch zu erwartende Verlauf dieses Wachstums schien außerdem durch die bei der bloß geometrischen Konkurrenz übrig bleibenden Flächen mit maximaler Wachstumsgeschwindigkeit die Messung der an der Konvexkugel nur schwierig zu erhaltenden Verschiebungsgeschwindigkeiten von (210) erleichtern zu können.

Bei fast gänzlich gehinderter Verdunstung, d. h. bei sehr langsamem Wachstum und geringsten Übersättigungen, wurden bei 30°C mit Hohlhalbkugeln von etwa 30 mm Durchmesser, die in große Kalialaunkristalle eingeschliffen worden waren, eine Reihe von Wachstumsstadien erzeugt. Sie ergaben beim Beginn des Wachstums die Anlage derselben Flächenarten und keiner weiteren wie bei der Konvexkugel, nur mit noch etwas zahlreicher und umfassender entwickelten "Vizinalen" in den Zonen [110]. Der weitere Verlauf des Wachstums führte aber nicht zu einem Konkavgebilde, das sich analog dem Wachstum der Konvexkugel etwa aus der konkaven Gleichgewichtskombination hätte ableiten lassen. Es bildeten sich

<sup>1)</sup> K. Spangenberg, Zeitschr. f. Krist., Bd. 61, S. 189-225.

vielmehr in den Gebieten zwischen den an den entsprechenden Polen neuangelegten Flächen kleine konvexe parallelgestellte Anwachskörper heraus, die alle obengenannten Flächen ebenfalls enthielten. Diese sehr zahlreichen und kleinen konvexen Subindividuen verschmelzen weiterhin zu immer größeren und wenigeren der gleichen Art, an denen später nur (210) nicht mehr goniometrisch gefunden werden konnte. Die Subindividuen überwuchern dann die in den allerersten Stadien glattspiegelnd angelegten Flächenteile im Verlauf ihres Wachstums immer mehr, so daß die ursprünglich als Teile einer konkaven Kombination angelegten Flächen in der Reihenfolge (210), (221), (110), (211), (100), (111) verschwinden. Nur noch in der Anordnung der konvexen Subindividuen verrät sich ihre ehemalige

Lage, besonders in den Zonen [110].

Es ergibt sich also aus diesen bisherigen Versuchen, daß die anfängliche Anlage der Flächen an der Oberfläche der Hohlkugel dem nach dem Verlauf des Versuches an der Konvexkugel zu Erwartenden entspricht, daß aber die kinematische Konkurrenz der Flächen offenbar weiterhin nicht zur Auswirkung gelangen kann, weil die von der Seite der Zwischengebiete herankommenden konvexen Anwachskörper daran hindern. Ob Versuche mit in den Kristall eingeschliffenen ebenen Hohlformen von Kombinationen der oben genannten Flächen andere Ergebnisse haben, wird zurzeit noch festgestellt. Beobachtet wurde aber bereits, daß auffallenderweise das Ausheilen von Ätzgrübchen der bekannten (kkh)-Kombination auf den (111)-Flächen des Kalialauns ebenfalls nicht den zu erwartenden Verlauf nimmt. Weitere Aufklärung hat auch die Untersuchung der Vereinigung der kleinen zu größeren Subindividuen in den Zwischengebieten bei den konvexen wie konkaven Kugeln zu erbringen. (Ausführlichere Mitteilungen erfolgen in der Zeitschrift für Kristallographie.)

## Symmetriekomplexe und Kristallgitter.

Von

L. WEBER, Zürich.

Schon Bravais hatte erkannt, daß die an und für sich holoedrischen Raumgitter hemiedrischen und tetartoedrischen Charakter bekommen, sobald die Gitterpunkte durch entsprechende, parallelgestellte Kristallformen ersetzt werden. Es resultieren auf diese Weise Veranschaulichungen der symmorphen Raumgruppen. Auch die übrigen Raumgruppen lassen sich, wie Ref. in seiner Arbeit: "Die Bedeutung der Kristallpolyeder in der Lehre der regelmäßigen Punktsysteme" (Schweiz. Min. Petr. Mitteilungen, Bd. V, 1—66) gezeigt hat, durch raumgitterartige Anordnungen von Kristallformen darstellen, und zwar sind die Kristallformen, welche zur Veranschaulichung der verschiedenen Raumgruppen einer bestimmten Symmetrieklasse dienen, Teilflächner derjenigen Form, welche die symmorphen Raumgruppen ergibt. Natürlich sind diese Meroeder nicht mehr parallel gestellt, auch kommen Formen zur Verwendung, die einem niedriger symmetrischen System angehören als die dargestellte Raumgruppe.

Die Zurückführung der Raumgruppen Th, O4, O6, O7, Oh auf raumgitterartige Anordnungen erfordert gewisse Kunstgriffe.

Die Miller'schen Indizes der Formen stehen mit den "zusammengehörigen Koordinatenwerten" in engstem Zusammenhang, während die Flächensymmetrie für die "Symmetriebedingung der Punktlage" charakteristisch ist.

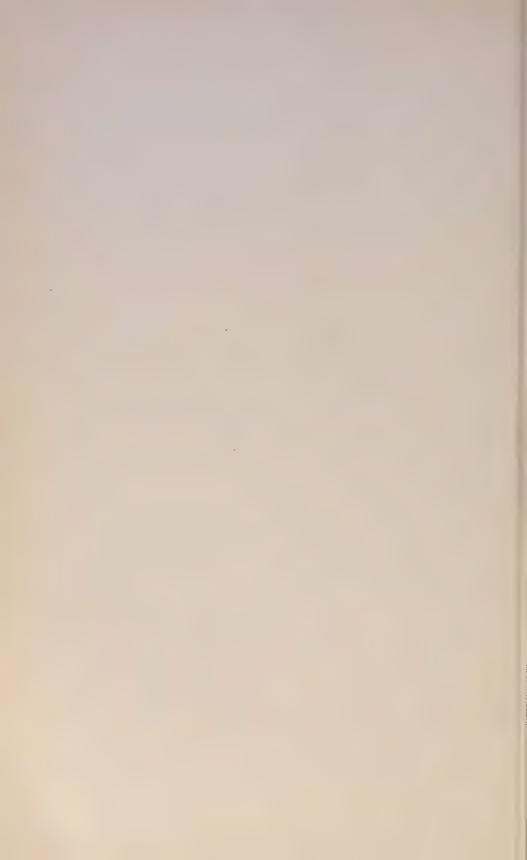
Bei bestimmten Größenverhältnissen der Polyeder schneiden sich mehrere Flächen in einem einzigen Punkte. Dieser gehört dann einer "speziellen Punktlage" an und ist durch andere Symmetriebedingungen ausgezeichnet.

Ref. hat diese leitenden Gedanken an einigen Beispielen durchgeführt.

Im Anschluß daran zeigte Ref. weiterhin, wie mit Hilfe der "Haupttabelle IV" in P. NIGGLI's Geometr. Kristallographie des Diskontinuums elegant entschieden werden kann, welche Punkte einer gegebenen Atomanordnung einen in sich abgeschlossenen Komplex bilden. Es möge sich z. B. um eine Verbindung  $ABC^3$  handeln, die kubisch holoedrisch kristallisiere und im Elementarwürfel vier Moleküle enthalte. In Betracht fällt einzig die Raumgruppe  $O_h^4$ , weil diese allein durch Punktlagen der erforder-

lichen Zähligkeit ausgezeichnet ist. Die 4 zähligen Punkte haben die Symmetrie  $D_{3d}$ , die 12 zähligen V (wenn ohne Freiheitsgrad) bzw.  $C_{2v}$  (wenn mit einem Freiheitsgrad). Da sich zu einem Punkt der Symmetrie  $D_{3d}$  nur Punkte in der Zahl 2,6 oder 12 gesellen können, so ist sofort klar, daß das Strukturmodell unter den angenommenen Verhältnissen weder ein Molekülnoch ein Radikalgitter bilden kann.

Ganz anders, wenn  $ABC^3$  kubisch tetartoedrisch wäre. Da in diesem Fall die Symmetrie der Punktlagen durch  $C_3$  und Ci symbolisiert wird, so sind Molekülgitter ohne weiteres möglich, doch werden sie bei zu spezieller Punktanordnung nicht als solche in Erscheinung treten müssen.



## Bericht über die Exkursion der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im Anschluß an die XI. Jahresversammlung in Zürich.

Leiter der Exkursion: P. Niggli (Zürich), wissenschaftlicher Teil, L. Weber (Zürich), geschäftlicher Teil.

Zahl der Teilnehmer: Für die dreitägige Exkursion 86, für die viertägige 46.

Zeit: Dienstag den 8. September bis Samstag den 12. September 1925.

Dienstag nachmittags, zwei Stunden nach Schluß der wissenschaftlichen Sitzung Abfahrt nach Airolo. Nach dem Abendessen gab der erstgenannte Leiter einen Überblick über die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Exkursionsgebietes. Der Hauptzweck der Exkursion war mit jungen triasischen bis liasischen Gesteinen bekannt zu machen, die während der alpinen Faltung intensiv metamorphosiert wurden, ohne daß eigentlich magmatische Agentien mitwirkten. Diese Gesteine sind in Muldenzonen erhalten geblieben. Neben ihnen treten varistische Eruptivgesteine und mehrfach metamorphe kristalline Schiefer auf.

Am Mittwochmorgen studierte die eine Gruppe der Exkursionsteilnehmer zuerst die Hornblendegarbenschiefer und Granatphyllite der Tremolaserie an der Gotthardstraße, während die andere Gruppe direkt nach Ambri-Piotta und von da mit der Drahtseilbahn nach Piora fuhr. Nachmittags marschierten die vereinigten Gruppen von Piora über den Passo dell' Uomo nach Santa Maria am Lukmanier. Quarzite, Staurolithschiefer, granatführende Bündnerschiefer, Rauchwacke, Amphibolite. Streifengneise konnten auf dem Wege beobachtet werden.

Der Donnerstag war dem eigentlichen Studium der jungmetamorphen Gesteine gewidmet. Zuerst wurden auf dem Schuttkegel von Casaccia die fossilführenden Bündnerschiefer der Scopimulde geschlagen. Die südlich anschließende, intensiv verfaltete Muldenzone mit hochmetamorphen Gesteinen wurde von Pian di Segno bis Frodalera verfolgt (Disthen, Staurolith, Granat, Hornblende, Biotit, Plagioklas). Eine Gruppe ließ es sich nicht nehmen, die verfalteten Granat-Turmalin-Disthengneise der Lucomagnodecke selbst gegen den Passo Sole hin zu untersuchen.

Am Freitag ging es der Lukmanierstraße entlang quer durch das Gotthardmassiv nach Curaglia. In der nördlichen Muldenzone wurden bei der Brücke von Curaglia die Chloritoidschiefer und der Verrucano geschlagen. 40 Bericht über die Exkursion der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft usw.

In Curaglia wurde nach Ansprache von F. RINNE und AULICH der erste Teil der Exkursion geschlossen. Der Rest der Teilnehmer (46) wurde durch das Somvixerzwischenmassiv mit seinen Sericitschiefern, Dioriten, Talkgesteinen und Serpentin nach Disentis und weiter nach Truns geführt.

Samstag wurden im Val Puntaiglas im Aufstieg nach der Alp gleichen Namens die Syenitgranite, Granite, Monzonite und Diorite teils anstehend, teils im Bachschutt untersucht. Neuschnee verhinderte den Aufstieg zu den Gletschern, so daß nach Ansprache von H. Schneiderhöhn und P. Niggli bereits nachmittags Schluß der Exkursion erklärt werden mußte.

## 1. Mineralogie.

# Experimentelle Hilfsmittel der hydrothermalen Synthese bei hohen Temperaturen und Drucken.

Von

J. Koenigsberger, Freiburg i. B.

Mit 6 Abbildungen im Text.

In dem umfassenden Referat von Wilhelm Eitel über die experimentellen Hilfsmittel zur Mineralsynthese unter hohen Drucken und hohen Temperaturen (Fortschritte der Mineralogie usw., 1925, Bd. 10, S. 157 ff.) sind Apparaturen für hydrothermale Synthesen mit Wasserdampf als Träger des hohen Druckes nur teilweise beschrieben worden (vgl. l. c. S. 157, Anm. 1). Da die Entstehung schön kristallisierter Mineralien und die Ausbildung vieler Gesteine durch die Anwesenheit von Wasserdampf und Kohlensäure bedingt ist, so sei hier eine kurze Übersicht der bis jetzt dafür in wissenschaftlichen Instituten angewandten Versuchsanordnungen gegeben. kann heute die Technik Temperaturen bis 400° und 500° bei Drucken bis zu 400 Atmosphären bei den fabrikatorischen chemischen Synthesen der Industrie erreichen. Doch werden die Kunstgriffe, die in mühsamer Arbeit erlernt wurden, zum großen Teil geheim gehalten. Die Mengen, die man bei Mineralsynthesen im Laboratorium verarbeiten kann, sind viel kleiner als in der Fabrik und damit auch der ganze Maßstab der Apparaturen. Man kann andererseits im Laboratorium im kleinen Maßstab Materialien anwenden, die im großen zu teuer sind; umgekehrt sind manche Anordnungen, Ventile usw. im kleinen relativ zu umständlich und zu kostspielig herzustellen. Der Chemiker arbeitet mit Gasen z. B. Wasserstoff, gegen die man schwer abdichten kann; sie wirken aber chemisch nicht so korrosiv

wie das zu vielen Mineralsynthesen erforderliche Wasserdampf-Kohlensäure-Gemisch bei gleichen Temperaturen und Drucken. Aus diesen Gründen sind die Mineralsynthesen mit Wasserdampf und Kohlensäure ein Gebiet für sich geblieben.

Die Mineralsynthesen mit Wasserdampf gehören zu den ältesten. Nach dem ersten Versuch von C. Schafhäutl zur Kristallisation von Quarz in einem Papin'schen Dampftopf aus dem Jahre 1845 sind besonders französische Forscher<sup>1</sup>) zu erwähnen.

H. DE SÉNARMONT hat seit 1849 in der in den chemischen Laboratorien seit vielen Jahrzehnten üblichen Weise in zugeschmolzenem Glasrohr Lösungen von gelatinierter Kieselsäure in Wasser, später in kohlensäurehaltigem Wasser bis 350° erhitzt. Das Glasrohr wurde, um das Zerspringen zu verhüten, in ein dicht zugeschraubtes Eisenrohr (Gewehrlauf) eingeschlossen, das selbst etwas Wasser enthielt.

Ähnlich verfuhr seit 1857 G. A. Daubrée, der höhere Temperaturen zwischen 320° und 500° erreichte, indem er Eisenrohr und Schraubenverschluß<sup>2</sup>) (Fig. 1) verstärkte. Daubrée hat auch mitunter das Eisenrohr auf beiden Seiten zunieten lassen. Das Eisen wird aber, wenn etwas Säure sich in der Lösung im Glasrohr befindet und wenn das Glas springt, teilweise gelöst. Deshalb haben Ch. FRIEDEL und A. Sarasin 1879 das Rohr mit einer Platinbelegung ausgekleidet und haben dann einen Verschluß, ähnlich wie ihn schon Daubrée (vgl. Fig. 2) vorschlug, angewandt. Sie legen eine Kupferscheibe auf Stahlplatten, die durch einen Stahlbügel gegen das Rohr angedrückt wird. Hierbei wirkt das Kupfer, weil seine Wärmeausdehnung stärker ist, als die des Stahles in der Weise, daß es bei höherer Temperatur die Abdichtung verstärkt. Das Kupfer preßt sich gut ein. So konnten die beiden Forscher Temperaturen bis zur Rotglut erreichen, wobei bisweilen die Stahlröhren zerreißen, während noch die Verschlußkappe den Drucken Widerstand leistete. Ein solcher Verschluß öffnet sich aber in der Kälte leicht 3).

Die Temperaturen wurden damals von außen mit Quecksilberthermometer bis 360° gemessen und soweit sie höher waren geschätzt. Seit 1880 verwandte man auch Luftthermometer, später Quecksilberthermometer, die mit Stickstoff unter Druck gefüllt wurde, und Thermoelemente. Die Drucke konnten aus den Daten der physikalischen

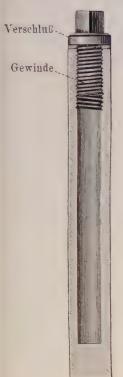
<sup>1)</sup> Die Literatur findet sich in dem bekannten Buch von F. Fouqué und Michel Lévy, "Synthèse des minéraux et des roches", Paris 1882; ferner bei C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II. 1. Hälfte: Quarz (von C. Doelter), Dresden 1914, S. 146 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A. Daubrée, Synthetische Studien zur Experimentalgeologie. Übersetzt von A. Gurlt, Braunschweig 1980, S. 122, Fig. 21 u. Fig. 2.

<sup>3)</sup> FRIEDEL u. Sarasın haben später das Rohr um bessere Reinigung zu ermöglichen auf beiden Seiten mit Verschlußkappen versehen.

Literatur, nämlich der Wasserdampfungsspannung für bestimmte Temperaturen bis zum kritischen Druck, angenähert ermittelt werden.

Die neueren Druckverschlüsse, wie sie in dem Referat von W. Eitel beschrieben werden, sind bei den hydrothermalen Synthesen



insbesondere mit Kohlensäure kaum zu verwenden. Sie beruhen entweder auf der Trennung von Erhitzungs- und Druckvorrichtung; diese Trennung ist aber bei Wasserdampf von hohem Druck wegen dessen großer Wärmeleitfähigkeit recht schwierig. Oder es werden Materialien angewandt, die von dem Gemenge Wasserdampf-Kohlensäure stark angegriffen werden.

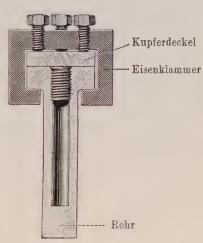


Fig. 1.

Fig. 2.

Für die Verschlüsse bei hydrothermalen Synthesen wurde bisher entweder die erste Konstruktion von Daubrée (Fig. 1) beibehalten: In das Rohr bzw. die Bombe ist ein Gewinde eingeschnitten, in das die Verschlußschraube paßt. Die Abdichtung wird verbessert, indem man die Schraube auf einen kreisförmigen, ebenen, vorspringenden inneren oder äußeren Rand der Bombe drücken läßt. Zur besseren Abdichtung legt man weiche Edelmetallringe (Kupfer, Silber, Gold) dazwischen, wobei vorsichtshalber noch Rillen in den Rand der Bombe und die Druckflächen an der Schraube eingeschnitten werden. Oder man wendet die Konstruktion von Daubrée zweiter Art (Fig. 2) und von Friedel-Sarasin an: Ein Bügel greift um eine Verdickung außen an der Röhre herum und preßt durch eine Schraube in Mitte des Bügels einen Deckel gegen die Rohröffnung. Auch hier werden weiche Edelmetallscheiben oder Ringe zwischengelegt, welche die Abdichtung

wie auch im ersterwähnten Fall noch durch den Temperaturausdehnungsunterschied von Edelmetall gegen Stahl verbessern.

Diese Verschlüsse halten Drucke bis zum kritischen Druck aus. Die Füllung soll nicht mehr als einen solchen Teil des Volumens betragen, daß die Flüssigkeit erst beim kritischen Druck etwa das ganze Volumen einnimmt (bei 0° etwa 0,3—0,35 des ganzen Volumens).

Bei der Abschreckungsbombe von G. W. Morey (vgl. W. Eitel, l. c. S. 165) befindet sich das Versuchsmaterial in einem in die Bombe hineingesetzten Goldtiegel. Reiner Wasserdampf greift Stahl auch bei hohen Temperaturen verhältnismäßig wenig an. Dies Verfahren ist brauchbar, wenn als Dampfphase Wasser ohne Kohlensäure auftritt, und wenn man auf Durchmischen des Tiegelinhaltes verzichten kann.

A. Day 1) verwandte eine Stahlbombe zur Erhitzung wässeriger Lösungen auf 400°-450°. E. BAUR 2) benutzte Autoklaven ähnlich wie die Vorrichtungen von Daubrée; die Bombe wurde durch eine in das Rohr eingeschnittene Schraube verschlossen. Die Schraube drückt auf einen Rand im Rohr durch Vermittlung eines Kupferringes. Der Nutenrand und der Schraubenrand tragen zwei Kreisrillen. Das Gewinde wird wie üblich mit Graphit geschmiert. Dieselbe Vorrichtung benutzten M. Schlaepfer und P. Niggli 3). Da aber bei den Versuchen mit Chlorkalziumlösungen die Wandung der Bombe stark korrodiert wurde, wurde ein Einlagerohr aus 1 mm dickem Feinsilber eingepaßt, welches oben mit einem flanschenartigen Falz versehen war, dessen Durchmesser gleich dem der Kupferplättchen gewählt wurde. Beim Zuschrauben des Deckels wurde das Kupferplättchen fest auf den Silberfalz gepreßt, was eine vorzügliche Dichtung bewirkte, wenn die Schraube genügend angezogen wurde. Der einzige Nachteil dieser Methode ist der Umstand, daß das Kupferplättchen am Ende des Versuches so dicht auf der Einlage haftet, daß es nur sehr schwierig wieder entfernt werden kann. Da der Flansch des Silberrohrs durch das Pressen bei jedem Versuch dünner wird, kann eine solche Einlage höchstens dreimal gebraucht werden. Zur Heizung der Bombe wurden zwei elektrische Öfen benutzt. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement, welches dicht neben die Bombe in den Ofen gestellt wurde, gemessen und die Stromstärke so reguliert, daß sich im Ofen eine ziemlich konstante Temperatur von ca. 470° einstellte, was ungefähr 8-10 Stunden in Anspruch nahm, wenn die kalte Bombe in den bereits heißen Ofen gestellt wurde.

<sup>1)</sup> A. Day, Tschermak's min. u. petrogr. Mitt., 1907, Bd. 26, S. 224. Technische Einzelheiten sind nicht angegeben.

E. Baur, Zeitschr. f. anorgan. Chem., 1903, Bd. 52, S. 567 (Abb. S. 121).
 M. Schlaßfer u. P. Niggli, Zeitschr. f. anorgan. Chem., 1914, Bd. 87, S. 52.

Weitere Ziele, als nur die synthetische Herstellung von Mineralien verlangen besondere Versuchsanordnungen. Solche Ziele sind: Erstens die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Mineralien bei relativ hoher Gesamttemperatur und die Verwendung dieser Abhängigkeit zur Gewinnung großer Kristalle. Das erreicht die Anordnung von G. Spezia 1). Zweitens Löslichkeitsbestimmungen bei hohen Temperaturen und Drucken in Wasser-Kohlensäure. Diesem Zweck dient die Anordnung von J. Koenigs-BERGER und W. J. MÜLLER<sup>2</sup>). — Ein drittes Ziel wäre bei gleichbleibender Temperatur den Einfluß der Änderung der Partialdrucke.

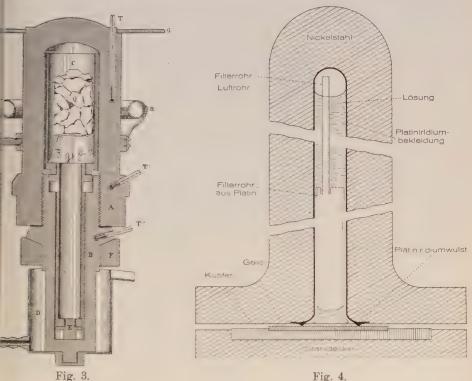


Fig. 4.

G. Spezia, Atti Accademia R. delle Scienze di Torino. Abb. aus Bd. 40 8. Jan. 1905 (1904,05); Bd. 33, S. 289, 1897,98; Bd. 30, S. 455, 1894 95; Bd. 31, S. 246 u. 912, 1895 96; Bd. 35, S. 750, 1899/1900; Bd. 36, S. 631, 1900/01; Bd. 37, S. 585, 1902/03; Bd. 40, S. 254, 1904,05; Bd. 41, 3. Dez. 1905,06; Bd. 44, 29. Nov. 1908,09; Bd. 46, 17. April 1910 (1909/10).

<sup>2)</sup> J. Koenigsberger u. W. J. Müller, Zentralbl. f. Min., 1906, S. 339 u. 953. — W. J. MÜLLER, Zeitschr. f. angew. Chem., 1912, S. 1273. - Derselbe, Zeitschr. f. anorgan, Chemie, Bd. 104, Jan. 1918. — Dieselben, Jahrb. f. Mineral., 1920, Beilagebd. 44, S. 402.

z. B. von  $\mathrm{CO}_2$ , also auch der Konzentrationen, und über dem kritischen Druck auch den der Dichtenänderung der Lösungsmittel, zu untersuchen. Diese Änderungen sind in der Natur für die Mineralparagenese wesentlich.

G. Spezia hat bei seinen Versuchen mit alkalischen Lösungen und Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur und 6000 Atm. Druck und bei höheren Temperaturen bis 300° und Drucken über 200 Atm. gearbeitet. Ein Gewinde innen oder außen am Rohr ermöglichte den einfachen Schraubenverschluß erster Art. — Bemerkenswert ist seine Anordnung (vgl. Fig. 3), um eine größere Temperaturdifferenz im Rohr herzustellen, wobei z. B. die Temperatur an der einen Stelle der Röhre 338° C, an einer anderen 221°, und an einer dritten 164° war. Mit

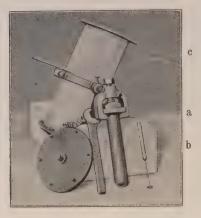


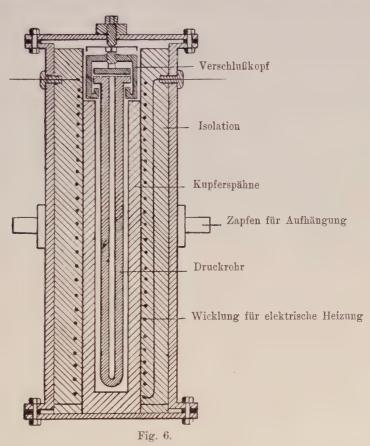
Fig. 5.

diesem Apparat konnte Spezia Quarzkristalle und Quarzgruppen herstellen, die mehrere Millimeter bis zu 1 cm groß waren. Auf der Fig. 1 bedeuten A und B die beiden ineinander verschraubten Stahlrohre, C das eingesetzte versilberte Kupferrohr, E eine Verschlußschraube, D ein Kühlrohr, R einen kreisförmigen Gasbrenner, F einen Ring zum Befestigen des Apparates an einer Mauer, G ein Asbestschutz für das Thermometer, T', T'' T''' sind Thermometer.

Die Apparatur von J. Koenigsberger und W. J. Müller war eingerichtet zur genauen Bestimmung der Löslichkeit der Silikate in Wasser-Kohlensäure bei bestimmter Temperatur, also zum Schütteln und zum Filtrieren. Zur Erhitzung diente ein elektrischer Schüttelofen.

Die Bombe (vgl. Fig. 4) war aus Krupp'schem Nickelstahl gebohrt, von 20 mm innerem Durchmesser und etwa 400 mm innerer Länge bei einer durchgehenden Wandstärke von 30 mm. Der Schraubendruckverschluß wurde entsprechend verstärkt.

Da Wasserdampf mit einer größeren Menge Kohlensäure den Stahl stark angreift und die Lösungen nach Versuchen des Ref. durch das Eisen völlig verunreinigt werden, mußte die innere Bombenwand geschützt werden. E. Baur konnte sich mit ungeschützter Stahlwand begnügen, weil er keine freie Kohlensäure anwandte. Silber löst sich schon in etwas Alkalikarbonatlösungen, wie G. Spezia beobachtete;



von freier Kohlensäure wird es nach Versuchen des Ref. sehr stark angegriffen. Daher wurde für Futter und Filterrohr Platiniridium gewählt, das von W. C. Heräus geliehen wurde. Gold hätte von dem Wulst am Deckel abgesehen auch genügt 1). Der Verschluß war ein Bügelverschluß wie bei Friedel und Sarasin, mit dicken Kupfer-

<sup>1)</sup> Eine Schwierigkeit macht bei jeder Art von Wandschutz die Forderung, daß die schützende Wandbekleidung gut anliegen und bis zum Deckelwulst dicht sein muß. Vielleicht wäre dickvergoldetes Hartkupfer oder Hartmessing auch geeignet.

zwischenlagen, die einen erheblichen Ausdehnungsunterschied gegenüber dem Nickelstahl aufweisen. Als Dichtung diente eine massive Feingoldplatte, welche in den Deckel eingelassen war. Die Abdichtung war sehr gut; nur selten mißlang ein Versuch durch Undichtwerden. (Auf Fig. 5 ist a) die verschlossene Bombe, b) das Filterrohr, c) der Schüttelofen.)

Ein Siebrohr nahm die Hälfte des Volumens ein; es trug ein langes Zuleitungsohr, damit in Anbetracht der geringen Dichteunterschiede zwischen Dampf und Flüssigkeit das Filtrieren erleichtert wurde. Durch die Siebporen gingen, wie Versuche zeigten, selbst feinste Kristalle, die an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit lagen, nicht hindurch. Das Filtrieren braucht viele Stunden; vorsichtshalber wurde 12—24 Stunden lang Ofen und Rohr in der umgekehrten (Filtrier-) Stellung gelassen.

Der Ofen wurde elektrisch geheizt, er war aus Siederöhren, welche für 20 Atm. Druck bestimmt waren, konstruiert, war ausbalanciert, drehbar aufgehängt, wurde durch eine Vorrichtung geschüttelt und konnte zur Filtration um 180° gedreht werden. Der Temperaturausgleich war infolge der großen Metallmassen recht gut; die Temperatur oben und unten differierte höchstens um 3°. (Die Einzelheiten der Ofenkonstruktion sind aus beifolgender schematischer Zeichnung Fig. 6 ersichtlich.)

## Zur Dispersion der Plagioklase.

Von

#### Karl Chudoba,

Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung im Text.

G. Tschermak's "Chemisch-mineralogische Studien" (1) gaben vielfache Anregungen die physikalischen Eigenschaften der als isomorphe Mischungsreihe bezeichneten Plagioklase zu untersuchen.

Unter diesen Untersuchungen nahmen wohl die optischen den hervorragendsten Anteil, wobei die Dispersion der Feldspate eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Leider war es bis nun nicht möglich, eine diesbezügliche lückenlose Erforschung durchzuführen und im folgenden mögen die bisherigen Resultate und die mit diesen im Zusammenhang noch stehenden Probleme, die eine Untersuchung wohl noch erheischen, zur Sprache kommen. Gleichzeitig seien in Kürze die bisher verwendeten Dispersionsbestimmungsmethoden der triklinen Feldspate erwähnt und Fehler- und Ungenauigkeitsquellen angeführt.

Die ersten Dispersionsarbeiten bei triklinen Feldspaten gaben nur relative Verhältnisse der Achsenwinkel von  $\varrho$  und v und die Art der sich ergebenden Dispersion an. In Des Cloizeaux's bekannter Arbeit: "Mémoire sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques et sur un procédé pour les distinguer immédiatement les uns des autres. Annales de chimie et de physique 5e série t. IV. 1875" findet man die ersten Angaben dieser Art. Des Cloiseaux hatte Schliffe senkrecht zur spitzen Bisektrix hergestellt und in der oben zitierten Arbeit neben der Lage der Achsenebenen und der Größe der Achsenwinkel auch die Dispersion beobachtet. Seine Dispersionsuntersuchungen führten damals sogar dazu, den Labradorit als in die Reihe der isomorphen Plagioklase nicht zugehörig zu betrachten. Der Labrodorit, optisch +.

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

neigt in seinem optischen Charakter zum Albit, seiner chemischen Zusammensetzung nach steht er dem Anorthit näher. Die Dispersion des Labradorits stand aber sowohl zum Albit, als auch zum Anorthit im Gegensatz, da nach seinen Beobachtungen das Mittelglied Labradorit  $\varrho > v$ , die beiden Endglieder aber  $\varrho < v$  besaßen. Zu ähnlichem Zweifel kam Des Cloizeaux auch beim Oligoklas, dessen Erscheinungen im polarisierten Licht vielmehr an den Orthoklas erinnerten und beim Andesin, der ihm ein veränderter Oligoklas schien.

Die Schlußfolgerungen Des Cloizeaux's wurden Gegenstand einer lebhaften Diskussion. M. BAUER (2) verwies unter anderem auf die Dispersion der verschiedenen Kristalle ein und derselben Spezies, z. B. des Phlogopits, wo neben der verschiedenen Orientierung der Achsenebene auch verschiedene Arten der Dispersion e≥v vorkommen. Diese Einwände konnten Des Cloizeaux in seinen Anschauungen nicht widerlegen, im Gegenteil, viele weitere Forschungen basierten auf seinen Resultaten und selbst Michel Lévy's Rechnungen fußten auf den zum Teil mit irrtümlichen Deutungen behafteten Beobachtungen. Auch Peafe's (3) Versuch auf chemisch-strukturellem Wege eine Erklärung für die von Des Cloizeaux beobachtete Abnormität des Labradorits zu finden, blieb ohne Erfolg. Erst Max Schuster's grundlegende Arbeit über die Feldspate (4) brachte die Deutung und Aufhellung der seit Des Cloizeaux nach verschiedenen Richtungen, zum nicht geringen Teil durch die Dispersionserscheinungen gespaltenen Anschauungen über die triklinen Feldspate.

M. Schuster's Beobachtungen, welche sich durch alle neueren Untersuchungen immer wieder bestätigt finden, gaben auch für die Dispersionserscheinungen eine Quelle reicher Anregungen und eine

gewissenhafte Wiedergabe der beobachteten Erscheinungen.

Vor allem sei die Erklärung gegeben, welche M. Schuster für die von Des Cloizeaux beobachtete optische Abnormität der Dispersionserscheinungen des Labradorits gefunden. Es zeigte sich nämlich, daß Des Cloizeaux's Angaben über die Dispersion beim Vergleiche der einzelnen Feldspate nicht konsequent durchgeführt waren. Beim Albit und Anorthit war die Dispersion  $\varrho < v$  um die erste Mittellinie angegeben, obleich im ersten Falle diese Mittellinie eine positive, im letzteren eine negative Doppelbrechung besitzt, beim Labradorit  $\varrho > v$  um die erste, positive Mittellinie. Als Unterscheidungsmerkmal zwischen Labradorit und Oligoklas gab er die Verschiedenheit der Dispersion,  $\varrho > v$  beim Labradorit und  $\varrho < v$  beim Oligoklas in Platten senkrecht zur positiven Mittellinie, ohne Rücksicht darauf, ob diese einem spitzen oder stumpfen Winkel angehört, an.

Des Cloizeaux's Angaben beruhten demnach einmal auf Beobachtungen mit Rücksicht auf die Größe des Achsenwinkels, das andere Mal mit Rücksicht auf den Charakter der Doppelbrechung. Diese Unkonsequenz führte zu den eingangs angegebenen Widersprüchen bei der Dispersion. Selbstverständlich ist es wichtig, bei der Prüfung des optischen Verhaltens dieselben Voraussetzungen für die Untersuchungen gleicher Art zugrunde zu legen, wobei es ausschlaggebender ist, die Lage der kleinsten und größten Elastizitätsrichtung und nicht die Größe des Achsenwinkels als Grundlage festzusetzen. Von diesem Gesichtspunkte aus gelang es tatsächlich M. Schuster, die so wichtige Frage der Kontinuität der optischen Eigenschaften der Plagioklase zu lösen und auch darzutun, daß die von Des Cloizeaux mitgeteilten Beobachtungen über die verschiedenen Arten von Achsendispersionen beim einzelnen Plagioklasen Tschermak's Theorie durchaus nicht widersprechen. Es zeigte sich nämlich, daß die Achsendispersion jeweils auf die Mittellinie y bezogen, folgende Größen gibt: Beim Albit  $\varrho < v$ , beim Anorthit hingegen  $\varrho > v$ . Es muß demnach ein Zwischenglied geben, in welchem die Dispersion des Albits in das Gegenteil umschlägt und dann den Dispersionscharakter des Anorthits beibehält.

Die ersten absoluten Dispersionsbestimmungen der Feldspate rühren von C. Viola her (5). Seine Methode ist mit dem Abbee-Pulfbich'schen Totalrefraktometer verknüpft. Welche Ungenauigkeiten in dieser Methode liegen, selbst dann, wenn durch einen zweiten Schliff eine Kontrolle der Beobachtungswerte erfolgt, hat F. Becke wiederholt hervorgehoben. Aus der Dispersion der Achsenwinkel ergibt sich, nachdem diese aus den Brechungsexponenten errechnet werden, daß bei den beiden Achsen A und B eine gleich mäßige Dispersion vorausgesetzt ist. Der Unterschied der Dispersion der einzelnen Achsen entgeht bei dieser Art der Behandlung des Problems dem Forscher.

Die gleiche oben angegebene Vernachlässigung wird bei der Ermittlung der Dispersion der Achsenwinkel auch nach jener Methode erzielt, welche S. Kôzu (6) verwendet. Nach Ermittlung der Dispersion der Brechungsexponenten bestimmt er an einer Platte senkrecht zur spitzen Bisektrix nach Einbettung in eine Mischung von Cedernöl, Monobromnaphtalin und Methylenjodid mit Hilfe des Universalgoniometers den Achsenwinkel für verschiedene Wellenlängen. Voraussetzung für günstige Messungsresultate ist die Übereinstimmung des Brechungsexponenten  $\beta$  der Platte mit jenem der Immersionsflüssigkeit bei der jeweils verwendeten Wellenlänge. Nach dieser Methode ist der Achsenwinkel beobachtet, nicht wie bei C. Viola errechnet, verloren geht aber hierbei die Angabe der optischen Orientierung, da die Lage der dispergierten Achsen im Raume nicht festgelegt erscheint.

Weit vollständiger für die Angabe der optischen Elemente ist die von S. Tsuboi (7) bei der Bestimmung der Dispersion von Oligoklas

und Labradorit angewendete Methode. Im wesentlichen beruht diese auf der von F. Becke (8) verwendeten mikrokonoskopischen Methode. Die im orientierten Schliffe austretende Achse wird im Gesichtsfelde des Mikrokonoskops für verschiedene Wellenlängen nach Azimut und Zentraldistanz gegen den Pol der Schlifffläche festgelegt. Die beobachteten linearen Werte werden nach Umrechnung in Winkelgrade in der stereographischen Projektion gegen eine bekannte Ausgangsrichtung eingetragen. Hierauf wird die Berechnung der Winkelkoordinaten der Achse vorgenommen. S. Tsubor's lineare Messungen sind mit dem Schraubenmikrometerokular durchgeführt, die Azimutwinkel nach Messung mittels eines Koordinatenmikrometers errechnet. Diese Methode ist in ihren Grundzügen gleich jener, welche F. Bräutigam (9) unter anderen nach Angaben von F. Becke in seiner Arbeit: "Die Dispersion der Orthoklase" gebrauchte.

Mit Hilfe der zuerst von F. Becke angegebenen Methode der Graustellung (8) habe ich nun im Wiener mineralogisch-petrographischen Institut versucht, die absolute Lage der dispergierten Achsen beim Albit und Anorthit festzulegen (10). Über das Wesen der Graustellung orientiert F. Becke's (8), über den Gang der Untersuchung F. Beäutigam's (9) zitierte Arbeit. Auch in P. Niggli's Lehrbuch, Allgemeine Mineralogie 2. Aufl. I. Bd., S. 430 sind brauchbare Angaben und Skizzen über die Graustellung vorhanden.

Untersucht wurde der Albit von Rischuna (Schweiz) und der Anorthit vom Vesuv. Es wurden Platten möglichst senkrecht zu den beiden optischen Achsen hergestellt. Nach Festlegung der Graustellung im weißen Licht gegen eine bestimmte Ausgangsrichtung wurden die weiteren Messungen im monochromatischen Licht für 6 verschiedene Wellenlängen durchgeführt. Die nach der Graustellungsmethode mittels Mikrokonoskops und Schraubenmikrometerokulars ermittelten Achsenlagen wurden nach der "Rechteckmethode" (Festlegung der Achsen als Schnittpunkt der Isogyren in Normal- und Diagonalstellung) kontrolliert. Die Resultate der Untersuchung sind folgende:

Beim Albit ist die Dispersion der B-Achse ungefähr dreimal so stark als jene der A-Achse.

Der Grauwinkel der A-Achse<sup>1</sup>) des Albits ist von der Achsenebene aus gerechnet mit 16<sup>0</sup> entgegengesetzt dem Sinne des Uhrzeigers gefunden worden.

Der beobachtete Grauwinkel der + B-Achse beträgt 71  $^{\rm o}$  entgegengesetzt dem Uhrzeigersinne.

Die Koordinaten der Achsen sind:

<sup>1)</sup> Nach F. Becke sind die Achsen gegen den positiven (negativen) Teil der kristallographischen a-Achse + (-).

# Die natürliche Ordnung der Wissenschaften

## Grundgesetze der vergleichenden Wissenschaftslehre

Von

## Dr. phil. Paul Oppenheim

Mit 25 Abbildungen im Text

VIII, 288 S. gr. 8° 1926 Rmk 12.—, geb. 13.50

Inhalt: Einleitung. — Teil I. Induktive Grundlagen: I. Wahl des Ordnungsprinzips. 1. Vorbemerkungen. 2. Ungeeignete Ordnungsprinzipien. 3. Zwischenuntersuchung. 4. Typisieren-Individualisieren. II. Anwendung des gewählten Ordnungsprinzips. 5. Ordnung nach mehreren Dimensionen. 6. Ein Bild: Der Aussichtsturm. 7. Verbesserung der Ordnung durch Einordnung von weiteren Disziplinen. 8. Verbesserung der Ordnung durch Verfeinerung der Symbolik. 9. Schlußbemerkungen. - Teil II. Die Einzelwissenschaften. 10. Vorbemerkungen. 11. Mathematik. 12. Physik. 13. Chemie. 14. Biologie. 15. Psychologie. 16. Zwischenbemerkungen. 17. Wirtschaftswissenschaft. 18. Rechtswissenschaft. 19. Philologie. 20. Geschichtswissenschaft. 21. Geographie. 22. Metaphysik. — Teil III. Die endgültige Ordnung. I. Statik. 23. Aufzeigung zweier neuer Ordnungsprinzipien. 24. Das System der kartesischen Koordinaten. 25. Das System der hyperbolischen Polarkoordinaten. 26. Die Transformationsformeln. 27. Die drei statischen Gesetze. 28. Die Wissenschaften als Flächenstücke. 29. Ausführung der Wissenschaftsordnung. II. Dynamik. 30. Die zwei dynamischen Gesetze. 31. Singularitäten. III. Ergebnisse. 32. Praktische Ergebnisse. 33. Möglichkeiten weiteren Ausbaus. - Schluß. -Sachregister.

#### Auszug aus § 32. Praktische Ergebnisse.

Nachstehend sollen die wesentlichsten Ergebnisse dieses Buches in ihrer praktischen Bedeutung zusammengefaßt werden:

1. Erreicht ist das Ziel einer natürlichen Ordnung der Wissenschaften, die den Forderungen genügt, welche wir selbst aufgestellt haben, und welche man billigerweise erheben kann:

Die Wissenschaft wird durch diese Ordnung nicht getötet, sondern bleibt in ihrer Lebendigkeit erhalten; denn die Ordnung besteht in einem Koordinatensystem, innerhalb dessen sich die Wissenschaft in jeder denkbaren Richtung frei bewegen kann. Daraus folgt zugleich, daß sie in ihrer Ganzheit ohne jede Diskontinuität erhalten bleibt. Die Ordnung ist ferner durch dieses Koordinatensystem anschaulich und übersichtlich. Tatsächlich ist mit einem Blick das wesentliche Charakteristikum des Ganzen der Wissenschaft und - durch die Auswertung der Ordnung nach innen - einer jeden Disziplin ersichtlich. Diese Anordnung gibt die Gewähr für vollständige Parität. Erreicht ist auch die denkbar größte metaphysische Neutralität. — Daß die Ordnung rational ist, ergibt sich so klar, daß es eigentlich keines besonderen Hinweises darauf bedürfte: Das Prinzip, nach welchem die Wissenschaften geordnet werden, ist dem zu Ordnenden gewissermaßen immanent, kann also gar nicht rationaler sein, als es schon ist; es baut sich auf dem Begriff des wissenschaftlichen Begriffes auf und stellt in den gefundenen Sätzen und Gesetzen den logischen Urgrund eines jeden möglichen wissenschaftlichen Denkens dar. - Damit wird die Ordnung in ihrem logischen Inhalt den Zufälligkeiten enthoben, welche Wissenschaften heute existieren, und welches der Zeitgeist ist, aus welchem heraus sie geboren wurden. Mit anderen Worten, sie erfüllt die Forderung der Zeitlosigkeit, und es besteht die Hoffnung, daß diese Ordnung nicht sofort veraltet; das hindert natürlich nicht, daß sie noch in hohem Maße verfeinert werden kann, wie es ja überhaupt denkbar ist, daß die gegebenen Formeln nur eine erste Annäherung darstellen.

Eine weitere Forderung, die mit Recht aufgestellt und in diesem Buche erfüllt wird, ist die negative Bedingung, daß die Ordnung nicht weltfremd sein dürfe. Bekanntlich wird einer derartigen Gefahr durch die induktive Methode von vornherein begegnet. Sie hat uns vor allem auch bei der Auswahl der zu ordnenden Wissenschaften vor jeder künstlichen Konstruktion behütet.

2. Es sind zum erstenmal drei statische Gesetze, welche der Ausdruck für die Ordnung der Wissenschaften sind, und als Folgerung hieraus zwei dynamische Gesetze für jedes mögliche wissenschaftliche Denken angegeben worden. Diese Gesetze stellen Einschränkungen dar, welchen die Denkmöglichkeiten unterliegen. Sie enthalten vom Standpunkte desjenigen, welcher entgegen den Gesetzen simultan alle Denkmöglichkeiten erschöpfen will, eine Tragik, aus der heraus es verständlich ist, wenn der wissenschaftlich denkende Mensch

immer wieder versucht, gegen diese bisher nur in solchen tragischen Wirkungen bekannten Gesetze zu verstoßen. Nunmehr, wo sie explizit bekannt sind, wird hoffentlich die Zeit vorbei sein, in der man solche Fehler begeht: Statt sich mit fruchtlosen Problemen abzuquälen, kann man seine Kräfte für fruchtvollere Arbeit sammeln. So wie der Satz von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile in der Physik geistigen Leerlauf erspart hat, so soll die Aufstellung dieser Sätze und Gesetze auf dem Gebiete des wissenschaftlichen Denkens wirken.

- 3. Es ist gelungen, eine ganze Reihe, für die Logik, Erkenntnistheorie, ja für alle Wissenschaften grundlegender Begriffe, die man z. T. sogar für logisch nicht erfaßbar gehalten hat, zum ersten Male mit Hilfe arithmetischer und geometrischer Symbole so restlos klar zu definieren und auf ein Minimum von Grundbegriffen zu reduzieren, wie es ohne eine solche Symbolik wahrscheinlich kaum erreicht worden wäre, weil es sich um Begriffe handelt, deren Unterscheidung z. T. ohne ein derartiges Hilfsmittel zu subtil ist.
- 4. Unsere geometrische Symbolik bietet gleichzeitig, indem sie die reinliche Scheidung gewisser Begriffe gewährleistet, einen weiteren praktischen Vorteil: Künftig wird es nicht mehr möglich sein, Denkdimensionen zu verwechseln, so wie es bis in die heutige Zeit hinein selbst unseren schärfsten Geistern unterlaufen ist.

Wir sind sogar in der Lage, derartige Denkfehler der Größe nach zu bestimmen.

- 5. Noch tieser in die Praxis greisen solgende Ergebnisse ein: Wir haben gesehen, daß es in jeder Wissenschaft Kontroversen gibt, von denen die Streitenden meinen, sie seien für die betreffende Disziplin spezifisch. In Wirklichkeit handelt es sich in diesen Fällen um falsche Problemstellungen, welche dadurch entstehen, daß man die unter 2. vorstehend erwähnten Sätze und Gesetze vergißt oder nicht kennt. Anders ausgedrückt, entstehen zahllose fruchtlose Streitigkeiten dadurch, daß Forscher auf verschiedenen Punkten unseres Koordinatensystems stehen, aber meinen, sie ständen auf demselben Punkte. Das beste Mittel, solchen falschen Problemstellungen und fruchtlosen Streitigkeiten zu entgehen, ist es, wenn jeder Einzelforscher sich so tief, wie nur möglich, in den Geist der aufgestellten Sätze und Gesetze hineinversenkt; sie werden ihm am schnellsten restlose Klarheit über sein Spezialgebiet verschaffen.
- 6. Wir können auch die Frage beantworten, warum sich gerade dieser Forscher an diesen Arbeitspunkt begibt.

Gleichzeitig verstehen wir, warum nicht alle Gebiete des Koordinatensystems bebaut sind.

Wir erfahren, warum andererseits gewisse Gebiete des

Koordinatensystems mehrfach bebaut sind.

7. Wer sich vollständig in den Geist des Koordinatensystems hineingelebt hat, wird als praktisches Ergebnis eine richtige Einstellung zu dem Problem gewinnen, wie sich die Wissenschaft zum Leben verhält, und wie sich die Disziplinen zueinander und zum Wissenschaftsganzen verhalten.

Diese Erkenntnis führt zu wissenschaftlicher Toleranz. Es darf nicht mehr vorkommen, daß etwa ein Wissenschaftler den Vertreter einer anderen Disziplin nur deshalb verachtet, weil er unsystematisch ist, oder den Vertreter einer anderen Disziplin nur wegen seiner Lebensferne; denn beide Eigenschaften sind — das lehren die von uns aufgedeckten Gesetze — die zwangsläufige Folge von Mehrleistungen in anderer Richtung. Und was das Verhältnis der einzelnen Disziplinen zum Wissensganzen betrifft, so darf es fortan nicht mehr vorkommen, daß man einzelne Wissensgruppen von anderen durch eine Kluft trennt. In Zukunft muß jedes statische "Entweder-oder", welches in dieser Hinsicht aufgestellt wird, durch das dynamische "Mehr oder minder" ersetzt werden. Das führt zum nächsten Punkt:

- 8. Dieses Buch hat noch ein praktisches Ergebnis gezeitigt, welches aus derselben dynamischen Denkweise entstanden ist und ein logisches Handwerkszeug darstellt, das auch als Selbstzweck von Bedeutung sein dürfte; denn es kann zur Begründung einer Logik dienen, welche lebendig-systemhaft, statt, wie bisher, totsummenhaft ist. Gemeint ist die Lehre von den dynamischen asymptotischen Subsumtionen. Wäre diese Methode der logischen Unterordnung schon früher üblich gewesen, so wären zweifellos viele Irrwege in den einzelnen Wissenschafter vermieden worden. Erst diese Lehre setzt den Wissenschaftler in den Stand, sich unbeschadet größter logischer Strenge elastisch an das stets sich verändernde Leben denkbar weit anzuschmiegen und damit die Antinomie zwischen Begrifflichkeit und Leben zu überbrücken, welche bisher bestanden hat.
- 9. Aus den Ergebnissen dieses Buches folgt, daß nicht nur der reifere Forscher, sondern auch der Student, der die Universität zum ersten Male betritt, durch eine solche Ordnung endlich das ersehnte, bis jetzt entbehrte brauchbare Mittel findet, um

sich möglichst leicht und rasch in dem Wissensganzen zu orientieren und das Chaos in einen

Kosmos zu verwandeln.

	A-Achse:		B-Achse:	
$\lambda = 460 \mu\mu$	+ 63° 44′	48° 6'	· — 76° 31'	- 46° 55'
517	+6343	<b></b> 48 10	<b>— 76 45</b>	<b>—</b> 47 3
559	+63 42	- 48 14	<b>—</b> 76 57	<b>— 47 10</b>
589	+ 63 41	48 17	<b>— 77</b> 1	<b>— 47</b> 13
630	+63 40	- 48 20	<b>—</b> 77 11	<b>— 47 18</b>
687	+6339	-48 24	<b>— 77</b> 23	-47 28

Die Dispersion der beiden Achsen des Anorthits gibt keinen so anschaulichen Unterschied wie beim Albit, doch ist die Dispersion der A-Achse etwas stärker als die der B-Achse.

Der Grauwinkel der A-Achse ist 0; die Graustellung fällt mit der Achsenebene zusammen.

Bei der B-Achse ist der beobachtete Grauwinkel 20° entgegengesetzt dem Sinne des Uhrzeigers.

Die errechneten Achsenkoordinaten der Anorthits sind:

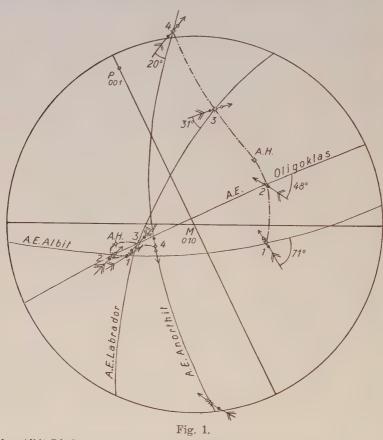
	A-Achse:		B-Achse:		
$\lambda = 460 \mu\mu$	+ 60° 33′	63° 50'	6º 24'	- 2º 0,3°	
517	+ 59 36	<b>—</b> 63 42	6 23	_2 7	
559	+59 7	<b>—</b> 63 37	<b>—</b> 6 22	<b>—</b> 2 16	
589	+5850	<b>—</b> 63 33	<b></b> 6 22	- 2 23,7	
630	+5827	<b>—</b> 63 30	<b>—</b> 6 23	<b>—</b> 2 32	
687	+586	-63 24	<b>—</b> 6 23,5	-242	

Nach Untersuchungen von S. Tsubor ist nun die Dispersion von Oligoklas ähnlich jener der Albits, jene von Labradorit der des Anorthits. Für die von S. Tsubor untersuchten Feldspate wurde von mir das Vorhandensein einer beobachtbaren Graustellung und die Größe des vermutlichen Grauwinkels errechnet.

Die Zusammenstellung der Grauwinkel für die verschiedenen Plagioklase gibt folgende Textfigur. In einer stereographischen Projektion mit M (010) im Mittelpunkt, sind die Achsen und die Achsenebenen bei  $\lambda=589~\mu\mu$  für den untersuchten Albit und Anorthit und für den von Tsuboi untersuchten Oligoklas und Labradorit eingetragen. Um die Dispersion ersichtlich zu machen, sind dann sechsfach überhöht die Entfernungen der Achsen für  $\lambda$ 460 und  $\lambda$ 687  $\mu\mu$  eingezeichnet, durch die Verbindung der Achsen die Dispersionsbahn festgelegt und der Grauwinkel ersichtlich gemacht. Aus dieser Übersicht ergibt sich folgendes Resultat:

Während der Grauwinkel für die B-Achse bei den einzelnen Mischungsgliedern um " $\gamma$ " vom Albit gegen den Anorthit zu an Größe kontinuierlich abzunehmen scheint und stets im Sinne des Uhrzeigers von der Achsenebene aus bleibt, ist beim Albit und Oligoklas der Grauwinkel für die A-Achse entgegengesetzt, beim Labradorit und Anorthit im Uhrzeigersinn zu finden. Es zeigt sich in diesem Wechsel der Graustellung gegenüber der Achsenebene gleichsam das Analogon des Verhaltens der A-Achse selbst. Vom Albit gegen den

Andesin zu verschiebt sich diese Achse, wie es nach F. Becke in der Projektion auf M (11) so deutlich zu sehen ist, gegen den Grundkreis, von M 010 also weg, dreht sich dann beim Anorthitzuwachs um und wandert dann gegen M 010 zurück. Mit dieser Achsenbewegung scheint sich die Graustellung in ihrem Verhalten eng zu verbinden. Dadurch ist der Grauwinkel vom Albit gegen den Andesin zu im positiven Sinne, nach Drehung der Achse gegen den Anorthit zu im negativen Sinne von der Achsenebe aus zu beobachten.



1 = Albit Rischuna.

2 = Oligoklas Bakensville.

3 = Labrador County Down.

4 = Anorthit Vesuv.

A. H. = Andesin Hohenstein.

Entfernungen dieser Achsen sechsmal überhalten

• Achsen für λ 460.
• , , λ 589.
• , , λ 687.
Pfeilspitze stets bei

λ 687.

Interessant ist die Lage der Achsenpunkte für verschiedene Wellenlängen bei der B-Achse zu verfolgen. Albit und Oligoklas haben die Achsen für rotes Licht gegen M (010) zu liegend, beim Labradorit und Anorthit gegen den Grundkreis. Diese kontinuierliche Änderung der Dispersion von Albit und Anorthit gegen den Andesin zu ist wiederum im engsten Zusammenhang mit der schon so vielfach beobachteten Änderung der physikalischen Eigenschaften als Folge der bekannten Isomorphie der Plagioklase. Wie nun dieser Wechsel der Achsenpositionen zwischen Oligoklas und Labradorit erfolgt, ist ganz ungewiß. Leider ist es mir nicht gelungen, Andesinkristalle von jener Größe zu finden, die eine Untersuchung und Festlegung der hier offenen Frage ermöglichen würden. Notwendig ist es, die Dispersion eines Andesins zu bestimmen, aus welcher möglicherweise Anhaltspunkte für die Lösung dieses Problems zu finden sein werden.

Die eingangs erwähnte und von Des Cloizeaux beobachtete scheinbare Abnormität der Dispersion zwischen Albit und Anorthit ist gesetzmäßig, und Zweck vorliegender Zeilen ist es, auf diese bisher noch nicht messend verfolgte Dispersionsänderung zwischen Oligoklas und Labrador hinzuweisen, um bei Vorhandensein entsprechend verwendbarer Andesine eine diesbezügliche Untersuchung anzuregen.

#### Literaturverzeichnis.

- G. TSCHERMAK, Chemisch-mineralogische Studien. Akad. d. Wiss. in Wien 1864, Bd. 50.
- M. BAUER, Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. 1875, S. 949; N. Jahrb. f. Min. u. Geol. 1875, S. 398.
- 3. Pfaff, Sitzungsber. d. phys.-med. Sozietät zu Erlangen, 16. Dez. 1878.
- M. Schuster, Über die optische Orientierung der Plagioklase. T. M. P. M. 1880, Bd. 30, S. 117.
- 5. C. Viola, Feldspatstudien. Zeitschr. f. Krist., Bd. 32, H. 4.
- S. Kôzu, The dispersion phenomena of albite from Alp Rischuna, Switzerland. Min. Mag. 1915, Bd. XVII, Nr. 81.
  - -. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai, Japan., 1914, Ser. 2, Bd. 2, S. 7.
- S. TSUBOI, Optical dispersion of three intermediate plagioclases. Min. Mag. 1923, Bd. XX, Nr. 102.
- F. Becke, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Wien, Sitzungsber. d. math.-naturwiss. Kl. am 13. Jan. 1921.
- 9. F. Bräutigam, Die Dispersion des Orthoklases. T. M. P. M. 1921, Bd. 35, H. 5, 6.
- K. Chudoba, Die Dispersion der Plagioklase. Albit und Anorthit. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. I, 1925, 134. Bd., 5.—7. H.
- F. Becke, Die optischen Eigenschaften der Plagioklase. T. M. P. M., Bd. 25, H. 1.

# 2. Petrographie.

# Petrographische Charakteristik der kristallinen Gesteine von Finnland.

Von

#### Pentti Eskola,

Helsinki.

Mit 5 Abbildungen im Text.

#### Inhalt.

		Seite
	Einleitung	
Α.	Die metamorphen Gesteine der karelischen Schieferzone	. 63
	1. Die Spilite, Grünsteine und Amphibolite	. 63
	2. Die Serpentin- und Talk-Karbonatgesteine	. 66
	3. Die Quarzite	
	4. Die Phyllite und Glimmerschiefer	. 68
	5. Die Karbonatgesteine	. 71
В.	Die metamorphen Gesteine des älteren Grundgebirges	. 73
	1. Die Amphibolite	. 73
	2. Die Leptite, leptitische Gneise und Glimmerschiefer	
	3. Die Quarzite	
	4. Die Kalksteine und Skarne	. 81
	5. Die Mineralparagenesen der metamorphen Gesteine des südwestfinni	
	schen Grundgebirges	
C	Die Tiefengesteine	
0.	1. Die Granitgneise von Ostfinnland	
	2. Die Tiefengesteine der Urgranitgruppe in Südfinnland	
	3. Die Tiefengesteine von Zentralfinnland	
	4. Die Tiefengesteine von Mittelostbothnien	
	5. Die Küstengranite von Südfinnland	
	6. Die durchbrechenden Granite der karelischen Zone	
	7. Die Rapakiwigesteine	
	8. Die postjotnischen Diabase	
D	9. Die Alkaligesteine von Nordfinnland	
D.	Gesamtbild des Chemismus des Felsgerüstes von Finnland	
	Literatury erzeichnis	. 109

#### Einleitung.

Das kristalline Felsgerüst von Finnland kann zuerst in vier recht verschiedenartige Komplexe eingeteilt werden: 1. Die Ostfinnischen Granitgneismassen neben Resten von älteren Schiefern, 2. das Grundgebirge von Südwestfinnland, 3. die Karelische Schieferzone und 4. die Rapakiwimassive. Die drei erstgenannten Komplexe enthalten alle sowohl Tiefengesteine oder infrakrustale Gesteine wie gefaltete und metamorphische vulkanogene und sedimentogene, oder zusammengefaßt suprakrustale Gesteine. Soweit man jetzt weiß, sind die ältesten Gesteine in den suprakrustalen Formationen des Granitgneiskomplexes und des südwestfinnischen Grundgebirges zu finden. Die letzteren werden von mehreren Altersgruppen von Tiefengesteinen durchdrungen und einige suprakrustale Bildungen können jünger sein als die ältesten Tiefengesteine. Jünger als wenigstens die älteren Tiefengesteine des Grundgebirges sind die karelischen Schiefer, welche wieder von meistens granitischen Tiefengesteinen durchdrungen sind. Noch jünger sind die Rapakiwigesteine, welche alle vorerwähnten Formationen durchbrechen. Auch sie sind noch präkambrisch, wie auch die noch jüngeren postjotnischen Diabase, welche in der Form von Gängen und Lagergängen alle übrigen Gesteine durchdringen.

Das Felsgerüst vom östlichen Finnland sowie aus ganzen östlichen Fennoskandia besteht größtenteils von granitischen Tiefengesteinen, welche als Granitgneise zusammengefaßt werden. Es treten in ihm Schollen sowie inselartige Gebiete von Schiefergesteinen auf. Diese umfassen Amphibolite und Amphibolgneise, gneisige Glimmerschiefer und Leptite u. a. suprakrustale Gesteine. Sie sind wenig untersucht, und man kann nur sagen, daß sie den suprakrustalen Schiefern des folgenden Komplexes sehr ähnlich sind.

Das Grundgebirge von Südwestfinnland ist von sehr mannigfachen Elementen zusammengesetzt. Am einfachsten ließe sich dessen südlicher Teil, das Grundgebirge von Südfinnland südlich von der Bottnischen Schieferzone, in großen Zügen charakterisieren. Dieses Gebiet bildet den östlichen Teil der Svekofennischen Zone, die sich nach Westen in Mittelschweden fortsetzt. Die herrschende Streichungsrichtung der steil gestellten Schiefer dieser Zone ist etwa N 75° E. Als ältestes Glied treten hier suprakrustale Gesteine der Leptitformation auf. Diese umfaßt eigentliche Leptite (feinkörnige Quarz-Feldspatgesteine) und Amphibolite und dazu noch Kalksteine, Glimmerschiefer und Quarzite. Es sind teils vulkanogene, teils sedimentogene kristalline Schiefer.

Die Leptitformation wird von zweierlei Granitintrusionen durch-

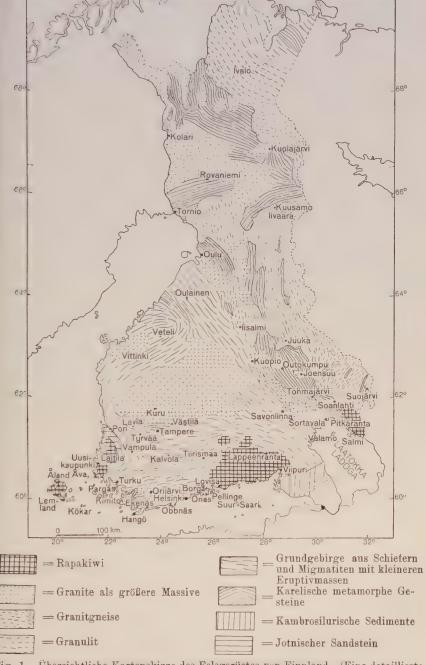


Fig. 1. Übersichtliche Kartenskizze des Felsgerüstes von Finnland. (Eine detaillierte geologische Karte von Finnland wird bald von Sederholm im Atlas von Finnland herausgegeben.)

setzt: erstens von einer Gruppe von Graniten, die wir hier mit der in Schweden viel gebrauchten Benennung als Urgranite bezeichnen werden. Sie sind charakteristischerweise häufig quarzdioritisch und mit basischeren Differentiationsprodukten bis zu den Peridotiten verbunden. Die Urgranitkörper sind meistens abgerundete, von antiklinal einfallenden Schieferschichten umbogene Massive, sog. Antiklinalbatholithe. Von einer häufigen gneisartigen Paralleltextur rührt wieder der Term Gneisgranit her, der zwar für die meisten, aber doch nicht für alle Typen der Urgranite zutreffend ist.

Nach Sederholm gibt es im Grundgebirge von Finnland weitverbreitete Formationen, welche jünger seien als die älteren Urgranite. Sie werden als die Bottnische Formation zusammengefaßt. Zu dieser werden gezählt die Uralitporphyrite vom Tammela-Kalvolagebiet (47) und vom Pellingegebiet (64) und vor allen die Sedimentund Effusivformationen des Tamperegebietes, welche durch die Arbeiten von Sederholm klassisch geworden sind wegen ihrer merkwürdig wohl erhaltenen primären Charakteren (51). Früher kannte man in den bottnischen Formationen nicht Konglomerate, welche unstreitige Granitgerölle enthalten, aber neuerdings hat Sederholm im Schärenhof von Åland in Verbindung mit vulkanogenen Gesteinen ein Konglomerat mit Geröllen von einem Urgranit gefunden (68). Er betrachtet dies als einen neuen Beweis für seine Ansicht, daß nach dem Eindringen der ältesten Granite das Gesteingerüst so tief denudiert wurde, daß Granite bloßgelegt wurden und mächtige Serien von Sedimenten und Effusiven sich darauf lagerten, um nachher, vor dem Eindringen der jüngeren archäischen Granite, gefaltet zu werden. Von dieser Auffassung rühren die viel angewandten Bezeichnungen "präbottnische Granite" für die älteren und "postbottnische Granite" für die jüngeren Granite her. Andererseits wurde von Mäkinen bewiesen, daß einige früher als präbottnisch angesehene Granite, auch solche vom Urgranittypus, die bottnischen Formationen durchdringen und somit jünger sind als diese. Auch ist darauf hingewiesen worden, daß manche Urgranite hypabyssische Charaktere und sogar Übergänge in Ergußgesteine zeigen; somit müsse die Denudation nicht sehr tiefgreifend gewesen sein um solche Granite bloßzulegen, und ihr jedenfalls seltenes Auftreten als Gerölle von Konglomeraten brauche nicht notwendig eine allgemeine große Diskordanz bedeuten. Petrographisch sind die bottnischen Gesteine von den übrigen suprakrustalen Gesteinen des Grundgebirges nicht grundwesentlich verschieden. Im folgenden werden sie zusammen mit diesen erörtert.

Alle vorerwähnten Gesteinformationen der svekofennischen Zone werden von den jüngeren Grundgebirgsgraniten durchsetzt. In Schweden hat man analoge Granite serarchäische Granite genannt. Im folgenden wird für sie die in Finnland viel gebrauchte

Benennung Küstengranite angewandt. Die hierhergehörigen Granite von Südfinnland sind größtenteils kalireiche Mikroklingranite und nur selten mit Differentiationsserien zu basischeren Gliedern verbunden. Im größten Teil des Areals sind sie in die älteren Gesteine innig injiziert oder mig matitisch.

Es muß betont werden, daß diese Einteilung des Gesteingrundes der svekofennischen Zone sich auf die großen Zügen bezieht und daß vielleicht nicht alle Gesteinformationen in diesen Gruppen eingeordnet werden können. Es gibt z. B. in der Küstengegend vereinzelte Granitmassive (der Onasgranit, der Ävagranit u. a.), die jünger sind als die Küstengranite. Sederholm hat sie früher für dem Rapakiwi nahestehend gehalten, will ihnen aber jetzt die Stellung einer selbständigen, zwischen den Küstengraniten und dem Rapakiwi stehenden Gruppe anerkennen. Auch ist es bezüglich einigen Erstarrungsgesteinvorkommen noch unsicher, ob sie richtiger zu der Urgranit- oder der Küstengranitgruppe zu rechnen sind.

Das Küstengebiet von Ostbothnien zeigt in großen Zügen eine ähnliche geologische Struktur wie die svekofennische Zone von Südfinnland. Auch hier treten wenigstens zwei Serien von Erstarrungsgesteinen hervor; beide sind Differentiationsserien. Die suprakrustalen Gesteine weisen Ähnlichkeiten mit den bottnischen Schiefern des Tamperegebietes auf, und man hat z. B. bezüglich der Formationen in Ylivieska in Mittelostbothien eine geologische Angehörigkeit zu der bottnischen Formation angenommen. Andererseits stehen sie den Gesteinen der Leptitformation petrographisch nahe.

Zur Karelischen Schieferzone werden hier alle diejenigen ostfennoskandischen metamorphen Formationen geführt, welche jünger sind als die Granitgneise. Sie sind bisher von Sederholm u. a. in Jatulische, Kalevische und Ladogische Formationen eingeteilt worden. Die karelische Lagerserie beginnt normalerweise mit einem auf dem Granitgneis abgelagerten Basalkonglomerat, worauf sukzessiv folgen Quarzite, Dolomite und metamorphe Tonderivate. In dieser Ordnung folgen die Lager in der Serie tatsächlich aufeinander. Im finnischen Karelien sind die untersten Lager, welche am Ostrande der Schieferzone auf dem Granitgneis liegen, als die jüngsten (Jatulium) aufgefaßt worden, darauf soll das nächst ältere Glied (Kalevium) folgen, und schließlich, alleroberst, die ältesten Lager (Ladogium). Überschiebungen sind angenommen worden um die vermutlich abnorme Lagerfolge zu erklären. Überschiebungen und auch Multiplikationen der Lagerserie durch Faltungen sind wirklich mancherorts vorhanden; nach der Auffassung des Verfassers kann die Lagerfolge im großen doch als ursprünglich angesehen werden, so daß die Basalkonglomerate und Quarzite, auch die als jatulisch bezeichneten in Karelien die ältesten und die ladogischen Glimmerschiefer u. a. die

jüngsten seien. Die häufig beobachtete Verstärkung des Metamorphosengrades in den oberen Horizonten wird dadurch verständlich, daß diese von jüngeren Granitintrusionen durchsetzt und beeinflußt worden sind.

Die karelische Hauptsynklinalzone erstreckt sich vom Nordufer des Laatokka-Sees durch das finnische Karelien nach NNW. Im Osten lagert die Sedimentserie auf dem Granitgneis. Im Westen werden die karelischen Schiefer vielfach von jüngeren sog. postkalevischen (nach dem Verfasser postkarelischen) Graniten durchsetzt. Die Lagerungsverhältnisse werden dadurch verworren, und die Grenze gegen die ähnlich zusammengesetzten und von Graniten durchsetzten älteren Formationen von Zentralfinnland ist so verwischt, daß sie noch nirgends mit Sicherheit hat festgestellt werden können.

In Ostbothnien, nördlich von der Stadt Oulu, erstreckt sich ein Zweig der Karelischen Schieferzone, auch hier von postkarelischen Graniten durchsetzt. Andererseits kommen auch hier, wie in Ostfinnland, Granite des älteren Grundgebirges vor als das Liegende der karelischen Serie und werden als Gerölle der karelischen Bodenkonglomerate angetroffen. Andererseits durchdringen dieselben Granite die Schiefer des ostbothnischen Grundgebirges. Dieser Umstand liefert einen einwandsfreien Beweis für die Existenz einer großen Diskordanz zwischen den karelischen Formationen und dem älteren Grundgebirge.

Im nördlichen Finnland verzweigen sich die karelischen Schieferformationen mehrfach, und die postkarelischen Granite treten auf in weiten Arealen. Mancherorts bilden sie auch innige Migmatite mit den karelischen Schiefern. Nach Hackman kommen in Lappland Konglomerate und Quarzite vor, welche die älteren Glieder der karelischen Formation diskordant überlagern.

Während also die Zentralzone der karelischen Faltung durch das östliche und nördliche Finnland streicht, treten Spuren der Vorgebirge dieser Faltung weiter im Osten, größtenteils in Ostkarelien, auf. Die Faltungen sind dort mäßig, meistens nur flache Synklinale von auf dem Granitgneis abgelagerten Sedimenten, wie im Suojärvigebiet im östlichen Finnland. Intrusive Granite kommen gar nicht vor. Mit diesem Sachverhalten im Zusammenhang steht offenbar die Mineralausbildung und der ganze metamorphe Habitus der ostkarelischen Schiefer, welche von den granitdurchsetzten Schiefergesteinen von Finnland wesentlich abweichen, indem sie obere Tiefenstufen der Metamorphose vertreten. Wenn man von Osten nach Westen wandert, findet man sukzessiv tiefere Metamorphosenstufen, bis in der karelischen Zentralzone der metamorphe Habitus der Gesteine wesentlich derselbe ist wie in dem Grundgebirge vom südwestlichen Finnland.

Scharf durchbrechend treten schließlich die großen Massive von Rapakiwi und verwandten basischen Gesteinen in Südfinnland auf.

# A. Die metamorphen Gesteine der Karelischen Schieferzone.

#### 1. Die Spilite, Grünsteine und Amphibolite.

In den östlichsten karelischen Gebieten der Küstengegend des Onegasees, außerhalb der Grenze von Finnland, treten in großer Ausdehnung sowohl extrusive wie intrusive basische Gesteine auf (12). Die ersteren sind besonders nördlich von der Stadt Petrosavodsk weitverbreitet in einer agglomeratischen Ausbildung, welche nach der Ortschaft Solomensk als die solomensche Brekzie bezeichnet worden ist. Ihre Fragmente bestehen meistens aus einem aphanitisch porphyrischen, oft mandelsteinartigen Gestein, und kompakte Laven sind in ihr eingelagert. Mancherorts sind (nach Timofelev, zitiert in 12) typische Pillow-Lavas gefunden worden, und von alters her sind die Variolite von Jalguba bekannt.

Diese Agglomerate und Laven sind Albit-Klinopyroxengesteine mit viel Chlorit, Serpentin und Kalzit. Sie stimmen mit den Spiliten von Dewex und Flett u. a. überein. Mineralogisch und bauschal ähnlich zusammengesetzte ophitische Intrusivgesteine kommen nördlich vom Agglomeratgebiet vor und gehen allmählich in solche Varietäten über, in welchen der Pyroxen uralitisiert worden ist. Solche Albit-Amphibolgesteine sind weit verbreitet als Intrusivlager in Tonschiefern.

Der Albit der Spilite ist hier, wie auch in anderen Gebieten, wahrscheinlich ursprünglich ein kalkreicher Plagioklas gewesen. Nach Eskola wird diese Annahme u. a. dadurch gestützt, daß eine ophitische Struktur in primär auskristallisierten Albit-Diopsidgesteinen, wie die Pyroxenspilite jetzt annähernd sind, unverständlich wäre, weil in solchen binären Systemen der Diopsid sich zuerst ausscheiden müßte. Wie manche englische Petrographen nimmt auch Eskola an, daß die Albitisierung sich der primären Erstarrung anknüpfte; das Vorkommen von Pillow-Lavas deutet auf submarinen Ursprung für die extrusiven Spilite.

Neben den fast epidotfreien Amphibolspiliten findet man epidotreiche Grünsteine oder Epidot-Albit-Amphibolgesteine. Die bauschale Zusammensetzung dieser ist beinahe normal basaltisch; die Albitisierung des Plagioklases ist ohne Natronzufuhr vor sich gegangen, wie die gewöhnliche Saussuritisierung. Nördlicher treten solche Grünsteine namentlich als Intrusivlager in Quarziten auf. Sie zeigen eine ophitische Struktur, nur von den diablastisch durchgewachsenen Amphibolprismen verschleiert. Gelegentlich ist der blaßgrüne aktinolitische Amphibol in Chlorit umgewandelt, so daß typische

Grünschiefer oder Epidot-Albit-Chloritgesteine vorhanden sind. Sie enthalten zugleich fast immer viel Kalzit. Das Vorkommen von Kalzit ist besonders mit dem Auftreten von sulphiderzführenden Quarz-Kalzitgängen verbunden, was darauf hindeutet, daß karbonatreiche Lösungen tätig gewesen sind. Die bauschale Zusammensetzung muß dabei metasomatisch verändert worden sein. Die Metasomatose ist manchmal noch weiter, bis zum Verschwinden aller farbigen Bestandteile gegangen, und es resultieren Albit-Kalzitgesteine, welche häufig in der Umgebung von sulphidführenden Quarz-Kalzitgängen zu finden sind.

Nach Norden und Westen gehen die Spilite und Grünsteine der karelischen Formationen in Plagioklas-Hornblendegesteine über. Im östlichsten karelischen Synklinalgebiete auf der finnischen Seite, in Suojärvi, enthalten die diabasartigen Intrusive kalkreiche Plagioklase und Klinopyroxene. Noch weiter westlich in der karelischen Hauptsynklinalzone bestehen die zahlreichen Intrusivlager in der untersten östlichen Quarzitzone in der Regel aus Uralitdiabas mit leistenförmig ausgebildetem Plagioklas (Oligoklas bis Labrador) und grüner uralitischer Hornblende. Epidot kommt wohl häufig vor, aber in untergeordneten Mengen. Nur lokal wird er zum Hauptgemengteil, wobei der Feldspat fast reiner Albit ist.

Westlich von der untersten Quarzitzone treten basische Intrusivlager in den Quarziten sowie auch in Dolomiten und Glimmerschiefern auf. Hier wechselt die Mineralausbildung der Intrusive sehr wenig, denn fast alle sind Plagioklas-Hornblendegesteine. Strukturell sind alle Übergänge zwischen blasto-ophitischen Uralitdiabasen und typisch granoblastischen Amphiboliten vertreten. Am eingehendsten sind diese Gesteine von Wilkman im Tohmajärvigebiet westlich von Soanlahti untersucht worden (78). In Junka, westlich vom Pielisjärvi-See, sind verwandte Gesteine gelegentlich pyroxenoder olivinführend.

In dem allersüdlichsten Teil der karelischen Hauptzone am Laatokka-See im Pitkärantagebiet (71) ebenso wie in den westlichen granitdurchdrungenen Teilen der finnisch-karelischen Hauptzone herrschen Amphibolite, welche in der Mineralausbildung mit demjenigen im Grundgebirge Südwestfinnlands im wesentlichen identisch sind. Sie sind hier entweder vollkommen granoblastisch oder auch weisen sie relikte Züge von einer Diabas- oder Gabbrostruktur auf; jedenfalls sind sie meistens echte Plagioklas-Hornblendegesteine.

Wir haben also die folgende Reihe von basischen metamorphen Gesteinen oder Metabasiten: Albit-Klinopyroxenspilite neben Resten von nicht spilitisierten Basalten und Diabasen, Albit-Amphibolspilite, Epidot-Albit-Amphibolgrünsteine, Uralitdiabase und Amphibolite. Im letzten Glied sehen wir schon den Amphibolittypus, welcher im ganzen Grundgebirge des südwestlichen Finnlands sowie auch im Liegenden der karelischen Formationen in Ostfinnland und Ostkarelien vorherrscht.

Die basischen Gesteine der karelischen Formationen von Nordfinnland sind mannigfach ausgebildet, und alle oben von Karelien erwähnten Typen sind auch hier vertreten. Auch Gesteine von gabbroider Ausbildung kommen vor. Wohl die häufigsten sind die Uralitdiabase. Granoblastische Amphibolite befinden sich auch hier besonders in solchen Gegenden, wo die karelischen Formationen durch spätere Granitintrusionen beeinflußt worden sind. Dagegen findet man dort, wo die Granite fehlen, oft Albit-Amphibol-Epidotgrünsteine. Natronreiche Spilite sind nach mündlichen Mitteilungen von Wilkman Väyrnnen und Hackman in manchen Gebieten weit verbreitet, und Albit-Kalzitgesteine sind gerade typisch für einige Gegenden von Kuusamo (23 b).

Im folgenden werden von einigen typischen analysierten karelischen Metabasiten die Molekularwerte nach Niggli (39) gegeben.

#### Karelische Metabasite.

Nr.	si	ti	p	CO2	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
1	156	7,0	0,4	4,9	20	39	25	16	0,10	0,30	0,64	4	48 Ab, 28 Klinopyr.,
2	143	7,2	0,3	_	19	50	16,5	14,5	0,13	0,24	0,33	3	12 Serp, 3 Kalz. 43 Ab, 21 Klinopyr., 15 Bi + Chlor + Amph, 5 Erz
3	134 126	6,2 2.4	0,2	_	18 18.5	53 53,5	15 15,5	14 12,5	0,16 0,09	0,25	0,29	3 3	39 Ab, 8 Or, 37 Ho, 10 Erz 39 Ab, 11 An (?), 37 Amph,
					20,5								7 Erz, 3 Bi 52 Ho, 25 Ab, 16 Ep,
6 7	113 94				18 11	52 55	25,5 31	4,5 3	0,09 0,16	$0,62 \\ 0,75$	0,49 0,56	4	4 Chlor 54 Amph, 45 Labr. 95 Amph, 5 Feldsp.

- Nr. 1. Albit-Klinopyroxenspilit (Lava), Solomensk, Ostkarelien. Anal. P. Eskola 12, 8, 13.
- Nr. 2. Albit-Klinopyroxenspilit (intrusiv), Kendjärvi, Ostkarelien. Anal. Р. Евкога 12. S. 19.
- Nr. 3. Albit-Hornblendespilit (intrusiv), Kulmuksa, Ostkarelien. Anal. P. Eskol.a 12, S. 24.
- Nr. 4. Albit-Hornblendespilit (Diabasmandelstein), Kalliokoski, Tervola. Nord-finnland. Anal. Naima Sahlbom 18, S. 72.
- Nr. 5. Hornblende-Albit-Epidotgrünstein (intrusiv), Perttilahenvaara, Paadane, Ostkarelien. Anal. P. Eskola 12, S. 39.
- Nr. 6. Plagioklas-Hornblendegestein (Uralitgabbro), Nuljuvaara, Rovaniemi, Nordfinnland. Anal. Naima Sahlbom 18, S. 73.
- Nr. 7. Amphibolgestein, Oravisaari, Ylitornio, Nordfinnland. Anal. Nama Sahlbom 18, S. 73.

Die Gesteine 1-4 sind alle deutlich spilitisch, was in den Molekularwerten durch die hohen alk-Werte zugleich mit den niedrigen k-Werten zum Ausdruck kommt. Sonst stehen sie dem gabbrodioritischen Typus von Niggli am nächsten. Nr. 5 sowohl wie 6 sind normalgabbroid und 7 ist hornblenditisch.

#### 2. Die Serpentin- und Talk-Karbonatgesteine.

Serpentine und damit verwandte Gesteine sind charakteristisch für alle karelische Formationen. Sie sind meistens von Uralitdiabasen oder Amphiboliten begleitet. Im Gegensatz zu den meisten Vorkommen der Uralitdiabase sind die ultrabasischen Gesteine öfters in den Glimmerschiefergebieten und nicht in den größeren Quarzitzonen zu finden, aber doch treten auch kleinere Lager von Quarzite in der unmittelbaren Nähe der meisten Serpentine auf.

In Ostkarelien ist diese Gesteinserie größtenteils durch Talk-Dolomitgesteine (Topfstein) vertreten, während die Serpentine dort selten sind. Im finnischen Karelien wieder sind die Serpentine vorherrschend. Die Serpentinlinsen können eine Länge von einigen Kilometern und eine Breite von einigen hundert Metern erreichen; sie sind oft in Reihen in der Streichungsrichtung angeordnet. Talk-Karbonatgesteine treten innerhalb der Serpentinmassen als höchstens einige hundert Meter lange Linsen auf. Wohl die Mehrzahl der Vorkommen sind Talk-Dolomitgesteine, aber auch Talk-Magnesitgesteine sind bekannt (14 und 15), z. B. bei Juuka Nunnanlahti. Diese Topfsteine sind häufig mit Aktinolith- oder Cummingtonitfelsen vergesellschaftet. In den westlichen Teilen des finnisch-karelischen Schiefergebiets, wie in Tuusniemi und Heinävesi, sind derartige Gesteine mehrerorts als Asbestfelse entwickelt; sie werden auch verwertet.

In einigen Lokalitäten sind Reste von Olivin im Serpentin beobachtet worden. Meistens ist davon doch nichts zu sehen, und es mangeln Beweise dafür, daß diese Serpentine jemals reine Dunite gewesen seien. Die Bildung von Talk-Karbonatgesteinen aus den Serpentinen ist wohl als eine metasomatische Umwandlung, Karbonatisierung und Talkisierung, zu betrachten.

Die Serpentine und ihre oben erwähnten Begleiter sind in Finnland fast nur in den karelischen Formationen angetroffen worden. Wo ultrabasische Gesteine im Grundgebirge von Südwestfinnland auftreten, sind sie Pyroxen- oder amphibolführende Peridotite. Zu bemerken ist, daß die Serpentingesteine keine solche regional auftretende Verschiedenheiten in ihrer mineralfaziellen Ausbildung zeigen, wie die vorher beschriebenen Amphibolite usw. Auch dieses deutet auf besondere Entstehungsbedingungen für jene Gesteine hin.

## 3. Die Quarzite.

Die Quarzite bilden wichtige Glieder in allen karelischen Formationsgebieten, besonders in den unteren Teilen der Serie. Zu unterst liegen gewöhnlich Bodenkonglomerate mit Geröllen aus dem liegenden Granitgneis oder auch sog. Bodenschiefer, d. h. aus Granitgneismaterial bestehende mehr oder weniger deutlich klastische und geschieferte Gesteine. Frosterus (14) hat die Bodenschiefer als auf die einstmalige Erdoberfläche "in situ" aufgelagerte Verwitterungsmateriale gedeutet. Derselbe und Wilkman (15) bemerken doch, daß ähnlich aussehende Bildungen oft auf Reibungszonen zwischen zweien Formationen entstanden sind.

Die Quarzite selbst sind in ihrer Zusammensetzung sehr einförmig: Quarz und Serizit sind die herrschenden Bestandteile. Feldspat fehlt meistens, doch kommen auch Arkosen in allen Gebieten vor. Oft ist der Feldspat offenbar serizitisiert worden. Lokal enthält der Quarzit Magnetitkörner, in anderen Gegenden kommt Tremolit hinzu und vermittelt Übergänge zu Tremolitfelsen und Dolomiten. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Disthen in den Quarziten der Hauptzone und einigerorts in Nordfinnland, wo stellenweise auch grüner Chromglimmer (Fuchsit) als ein regelmäßiger Bestandteil vorkommt.

Die größte Abwechslung der karelischen Quarzite bezieht sich auf das Gefüge. Drei Haupttypen können unterschieden werden:

1. Klastische Quarzite, in welchen meistens feinschuppiger Serizit als Bindemittel zwischen den Quarzkörnern auftritt (der jatulische Typus);

2. kristallisationsschiefrige und oft dabei auch mechanisch beeinflußte Quarzite, häufig mit viel Serizit als parallel angeordnete Schuppen (der kalevische Typus);

3. glasartige, kristalline Quarzite ohne deutliche Schiefrigkeit (der ladogische Typus).

In Ostkarelien sind die klastischen Varietäten in allen Quarzitformationen vorherrschend, aber sie zeigen oft Übergänge zu mechanisch geschieferten Quarziten. Im Suojärvigebiet ist die klastische Struktur recht wohl erhalten, so auch im untersten Quarzitlager zwischen Soanlahti und Pielisjärvi, obwohl schon in dieser Zone auch recht kristallinische Varietäten vorkommen. Westlicher dagegen, wo die Quarzite mit den Glimmerschiefern abwechseln, ist von dem klastischen Gefüge nichts mehr zu sehen. In Gegenden, welche von starken Differentialbewegungen angetroffen sind, ist Schiefrigkeit für den Habitus ausschlaggebend, während in solchen Gegenden, wo intrusive Granite sich nahe befinden, nur glasartige Quarzite anzutreffen sind. Man hat angenommen, daß die jatulischen Quarzite jünger seien als die sog. postkalevischen Granite und deswegen weniger metamorphosiert. Mäkinen (37) war der erste, für die Schiefer von Nordfinnland

die entgegengesetzte Schlußfolgerung anzuwenden, nämlich daß alle karelischen Quarzite älter seien als die postkalevischen Granite, und daß ihre verschiedenartige Ausbildung nur davon abhänge, wie nahe jede Stelle den Granitintrusionen gelegen war.

### 4. Die Phyllite und Glimmerschiefer.

Die Tonderivate der karelischen Formationen von Ostkarelien sind durchgehend von feinkörnigen Phylliten vertreten. An der Westküste vom Onegasee, wo die Schiefer von großen Massen von basischen Intrusivgesteinen durchdrungen sind, haben sie meistens den Charakter von beinahe richtungslos struierten Hornfelsen. Manche Schichten sind fast schwarz von feinverteiltem Kohlenstoff. Die bekannten kohlenreichen Schungite bei Schunga sind in Dolomiten eingelagert. Nördlicher und westlicher, wo die Phyllite mit Quarziten oder Dolomiten wechsellagern, sind sie gebändert und hellfarbig, oft transversal gegen die Bänderung geschiefert. Eine ähnliche Ausbildung ist auch für die Phyllite vom Suojärvigebiet (32) und für den unteren Teil der Lagerserie im Soanlahtigebiet charakteristisch. Wo die Mineralbestandteile mikroskopisch erkennbar sind, besteht das Gestein ausschließlich aus Glimmer und Quarz, aber meistens ist das Korn noch teilweise zu klein, um eine sichere Mineralbestimmung zu gestatten. In beiden Gebieten kommt auch schungitähnlicher kohlenreicher Schiefer vor. Nach den Untersuchungen von Metzger (32) und Laitakari (30) sei dieser als eine primäre Einlagerung aufzufassen, womit das schichtenweise Auftreten von feinverteiltem Kohlenpigment in den gebänderten Phylliten im Einklang steht. Nach Frauenfelder (13a) verhält sich diese Kohlensubstanz chemisch wie Graphit.

In Soanlahti wechsellagert der Phyllit von ähnlichem Aussehen wie in Ostkarelien mit dem Dolomit. Es befindet sich in dieser Serie ein Intrusivlager von Uralitdiabas, an beiden Seiten vom Dolomit begrenzt. Darauf folgt in einer steilen Lagerstellung der Glimmerschiefer. An dieser Grenze wird von Sederholm (51) u. a. eine große Überschiebung angenommen, und die Glimmerschieferserie wird als älter (kalevisch) betrachtet (14, 61 u. a.). Nach dem Aussehen ist das Gestein vom obenerwähnten Phyllit abweichend, indem es schon makroskopisch kristallin ist, aber mineralogisch ist kein nachweisbarer Unterschied vorhanden, denn beide bestehen aus Quarz neben hellem und dunklem Glimmer.

In Soanlahti ist der Glimmerschiefer an der Dolomitgrenze noch sehr feinkörnig, aber die Korngröße vermehrt sich nach oben (nach Süden) und bald stellen sich tonerdereiche Minerale, zuerst Andalusit und Almandin, ein. Nördlich von Soanlahti fehlt das Dolomit-Tonschieferlager und es folgt auf dem Quarzit unmittelbar der Glimmerschiefer, vielerorts staurolithführend bis zur Grenze. Südlich von Soanlahti wieder grenzt der Staurolithglimmerschiefer direkt an Granitgneis. Nach Westen hin bildet der Glimmerschiefer das Felsgerüst in einem ausgedehnten Gebiete, in dessen östlicheren Teilen feinkörnigere graphitführende Varietäten sowie auch Staurolith-, Andalusitund Cordieritglimmerschiefer als ziemlich scharf begrenzte kleinere Gebiete vorkommen, während die feldspatreichen Typen reichlicher in den westlichen Teilen des Schiefergebietes vertreten sind.

Eine ziemlich verbreitete Erscheinung in den karelischen Glimmerschiefern ist eine Bänderung, manchmal von ebensolcher Regelmäßigkeit und auch sonst von ähnlicher Beschaffenheit und Dicke wie die Bänderung der spätglazialen Tonsedimente von Fennoskandia. Im Liegenden fängt jede Bandlage mit grobkörnigerem, hellerem und quarzreicherem Material an, welches allmählich in eine dunklere glimmerreiche Schicht übergeht; beginnt wieder scharf mit seinem grobkörnigen Anteil. Die Aluminiumsilikatminerale, wenn vorhanden, sind häufig im oberen feineren Anteil angereichert. Diese ganz allgemeine Erscheinung beweist, daß die Entstehung von Staurolith, Almandin, Andalusit und Cordierit von der primären Zusammensetzung des Materials bedingt ist. Auch der pigmentartige Graphit und sogar die Sulphidminerale sind oft in den feineren Schichten angereichert, was alles mit ihrem Toncharakter übereinstimmt. Aus der Lage der Bänderungen läßt sich häufig die ursprüngliche Lagerfolge bestimmen. So zeigen die Bänder am Nordufer von Jänisjärvi in Soanlahti, daß das Liegende der Schiefer nach Norden gegen den liegenden Granitgneis gerichtet ist. In den Einzelheiten gibt es jedoch viele Störungen, lokale multiple Faltungen und Zerknetungen. Im größten Teil des Gebietes sind die Schiefermassen derart deformiert worden, daß von der primären Schichtung nur Spuren zu sehen sind. Die Deformation ist augenscheinlich hauptsächlich der letzten Kristalloblastese vorangegangen.

Wohl alle Varietäten der karelischen Glimmerschiefer enthalten Quarz und Biotit, wozu lokal kommt Mikroklin, viel häufiger Plagioklas und entweder Muskovit oder aktinolithischer Amphibol. Beide letztgenannten sind nicht zusammen anzutreffen, dagegen schließt der Muskovit nicht den Almandin oder Staurolith aus, während der Almandin sich andererseits gern mit dem Amphibol vergesellschaftet.

Die mineralparagenetischen Verhältnisse der karelischen Schiefer sind noch nicht quantitativ untersucht worden, aber dank der relativ konstanten Zusammensetzung der besonderen Minerale lassen sie sich auch ohnedies einigermaßen diskutieren. Das Auftreten von Andalusit setzt einen Überschuß von  $\mathrm{Al_2O_3}$  über die Menge, die mit dem vor-

handenen K<sub>2</sub>O in den Glimmern eingehen kann, voraus. Wenn noch dazu ein Überschuß von FeO (als Silikat) vorhanden ist, entsteht Almandin, welcher in den Andalusitglimmerschiefern tatsächlich oft neben dem Andalusit vorkommt. Aber dann könnte ebensowohl Staurolith auftreten:

$$23 \text{ Al}_2 \text{SiO}_5 + 4 \text{ Fe}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12} + 3 \text{ H}_2 \text{O} = 6 \text{HFe}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{24} + 23 \text{SiO}_2.$$

Ein Andalusitschiefer und ein Staurolithschiefer können also bauschal identisch sein. Sie vertreten zwei verschiedene Fazien und müssen von verschiedenen physikalischen Verhältnissen bedingt sein. Es ist wohl bekannt, daß der Staurolith ein ausgeprägtes Streßmineral ist, und seine Entstehung mag mit starker Pressung zusammenhängen. Wie oben erwähnt, kommt er doch sogar in einem transversalschieferigen Gestein vor. wo die Streßwirkung unmöglich besonders stark gewesen sein kann. Wahrscheinlich muß man für den Staurolith auch einen höheren hydrostatischen Druck oder auch eine niedrigere Temperatur annehmen als für den Andalusit. Jedenfalls ist das Vorkommen von Andalusitschiefern und Staurolithschiefern in nahe aneinander liegenden Gebieten bemerkenswert. So trifft man in Tohmajärvi einen Streifen vom Staurolithschiefer, welcher in seiner nördlichen Fortsetzung vom Andalusitschiefer ersetzt wird. Doch hat man in Finnland nicht Andalusit und Staurolith zusammen angetroffen, obgleich jeder von diesen sich gern mit dem Almandin vergesellschaftet. Eine Abhängigkeit von der Nähe von Granitmassen kann weder für den Andalusit, noch für den Staurolith nachgewiesen werden.

Die Porphyroblasten von Staurolith können bis 8 cm Länge erreichen (Suistamo Leppäsyrjä, Tohmajärvi). Auch die anderen Tonerdeminerale sind oft einige Zentimeter im Durchmesser und sie haben alle schön idioblastische Formen, außer der Cordierit, dessen Individuen knollenartig abgerundet sind.

Die graphitreichen Schiefer sind fast immer relativ feinkörnig, wie auch der Schungit. Sie sind daher oft auf den geologischen Karten von den übrigen Glimmerschiefern unterschieden, als Phyllite bezeichnet und sogar für jünger (kalevisch) angesehen worden. Weil aber auch Zwischenlager von ganz geringer Mächtigkeit bei einem beträchtlichen Graphitgehalt ein feineres Korn erhalten, so sieht es aus, als verhindere der Reichtum an Kohlenpigment irgendwie das Wachstum der Glimmerblätter. Sonst sind diese Phyllite keineswegs weniger metamorphosiert als die grobschuppigen Glimmerschiefer. Als fast konstante Begleiter des pigmentartigen Graphits erscheinen Eisen- und Magnetkies, weshalb solche Schiefer rostig verwittern. Laitakari (30) hat den Graphit sowie die Sulphide als ursprüngliche Bestandteile von bituminösen Tonschiefern gedeutet und solche

Schiefer mit den Alaunschiefern und bituminösen Sedimenten von jüngeren Formationen verglichen. In den kohlenführenden Tonschiefern von Suojärvi und Ostkarelien hätte man eine den Alaunschiefern näherstehende Ausbildung.

Die graphitführenden Schiefer enthalten oft etwas Aktinolith und gehen manchmal in Aktinolithschiefer über, wie im Dorf Mulo, Kirchspiel Pyhäselkä. Der Mulo-Schiefer besteht aus einer feinen granoblastischen Mikroklinmasse mit etwas Quarz und anorthitreichem Plagioklas, einige Millimeter langen Aktinolithstengeln und reichlichem Graphit, Magnet- und Eisenkies. Diese Aktinolithschiefer sind offenbar Metamorphosenprodukte von mergeligen Tonschiefern.

In den westlichen Teilen des Karelischen Schiefergebietes ist der Glimmerschiefer sehr einförmig, normalerweise millimeterkörnig mit schöner Kristallisationsschiefrigkeit. Fast immer sind Körner von Plagioklas in der pflasterstruierten Masse nachweisbar. Das Gestein sollte vielerorts richtiger Glimmergneis genannt werden, und durch Überhandnehmen von Granitinjektionen geht es in Adergneise über. Eine bestimmte Grenze gegen das ältere Grundgebirge läßt sich nicht nachweisen.

Es würde zu weit führen hier noch die Tonderivate der nordfinnischen karelischen Gebiete zu schildern. Sie sind mannigfach, aber viel prinzipiell neues in petrographischer Hinsicht würde nicht herauskommen.

Die Molekularwerte einer Analyse von einem karelischen Glimmerschiefer aus Outokumpu lauten:

Nr.	81	ti	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
8	283	2,5	37	39	9	15	0,73	0,42	0,24	2	Qu, Bi, Pla, Mt, Pyrit

Nr. 8. Glimmerschiefer, Outokumpu. Anal. E. Tomula 15, S. 96.

#### 5. Die Karbonatgesteine.

Die kristallinen Karbonatgesteine von Ost- und Nordfinnland sind durchgehend dolomitisch, diejenigen von Südwestfinnland dagegen kalzitisch (Fig. 2). Eine über die Städte Savonlinna, Kuopio und Oulu gezogene Gerade teilt das Land in eine nordöstliche dolomitische und eine südwestliche kalzitische Provinz. In der Nähe dieser Grenzlinie werden beiderlei Karbonate nebeneinander angetroffen, wie bei Savonlinna und in Ruskeala. Weiter entfernt kennt man sehr wenige Vorkommen vom Kalzitgestein, die meisten im extremen Norden (Kuolajärvi und Kolari).

Diese Dolomitgesteine gehören zu der karelischen Formation in dem Sinne, wie sie hier definiert worden ist, und zwar liegen die westlichsten eben an der Westgrenze derselben. Meistens lagern sie auf der unteren Quarzitetage, aber an einigen Orten in den Tonderivaten. Nördlich von Petrosavodsk in Ostkarelien und im Pitkärantagebiet lagert der Dolomit direkt auf dem Granitgneis. Die Mächtigkeit der karelischen Dolomitlager kann sehr beträchtlich, bis über 500 m sein, meistens ist sie jedoch nur etwa 10—50 m.

Nach der Art der kieselsäureführenden Beimengungen zerfallen die karelischen Dolomitgesteine in drei Gruppen: die Quarzdolomite, die Tremolitdolomite und die Diopsiddolomite.

Die Quarzdolomite sind in Ostkarelien, in den Suojärvi-, Suistamound Soanlahtigebieten im finnischen Karelien und mancherorts in Nordfinnland vorherrschend. Quarz existiert in diesen als Körner im direkten Kontakt mit dem Karbonat. Von Silikatmineralen können nur feinste Schüppchen einer glimmerähnlichen Substanz beobachtet werden.



Fig. 2.

Analysen der Karbonatgesteine von Finnland graphisch dargestellt. Ringe = Karbonatgesteine aus Ost- und Nordfinnland, Punkte = Karbonatgesteine aus Südwestfinnland.

In den typischen Tremolitdolomiten gibt es nur Tremolit und Glimmer als Nebengemengteile, aber nicht Quarz. Wo das Gestein am Quarzitlager grenzt, enthält die Übergangsform Tremolit und Quarz, wohl auch Kalzit, aber nicht Dolomit. Doch gibt es auch Übergangsformen zwischen Quarzdolomit und Tremolitdolomit, in welchen alle drei Minerale nebeneinander existieren (Ungleichgewicht!).

In Ostkarelien wurde Tremolitdolomit besonders an den Kontakten gegen die intrusiven Grünsteine beobachtet. In dem in Staurolithglimmerschiefer eingelagerten Dolomit in Suistamo Leppäsyrjä ist sowohl Quarzdolomit wie Tremolitdolomit vertreten, und in den übrigen Dolomitvorkommen im finnischen Karelien kennt man, insofern sie überhaupt in dieser Hinsicht untersucht worden sind, sowohl Quarzdolomite wie Tremolitdolomite nebst Übergängen zum Diopsiddolomit.

Der Diopsiddolomit enthält als silikatische Gemengteile Diopsid, Tremolit, Glimmer und noch einige andere Silikate, wie Chondrodit. Vertreter von diesem Typus werden besonders in der Grenzgegend der Dolomitprovinz angetroffen, wie in den Pitkäranta- und Ruskealagebieten und in den Umgebungen der Städte Savonlinna und Kuopio.

Z. B. in Kerimäki bei Savonlinna wird der Übergang von einem solchen Dolomit in Quarzit durch ein Quarz-Diopsidgestein vermittelt.

Die geographische Verteilung dieser drei Dolomittypen ist also derartig, daß von Osten nach Westen zuerst Quarzdolomite, dann Tremolitdolomite und schließlich Diopsiddolomite vorkommen. Es dürfte berechtigt sein anzunehmen, daß diese Reihe einer zunehmenden Temperatur während der Metamorphose entspricht. Die Quarzdolomite waren nie einer Temperatur über derjenigen der noch vom Druck abhängigen Gleichgewichtslage der Tremolitbildung ausgesetzt. Wo diese Temperatur überschritten wurde, da bildete sich zuerst Tremolit und schließlich Diopsid.

Man muß ferner annehmen, daß die Tremolitbildung zur Anreicherung des Gesteins mit Kalzit führt:

$$3\,\mathrm{MgCa(CO_3)_2} + 4\,\mathrm{SiO_2} = \mathrm{Mg_3Ca(SiO_3)_4} + 2\,\mathrm{CaCO_3}.$$

Im Einklang damit findet man in den tremolitführenden Dolomiten etwas Kalzit, wie man mittels der Immersionsflüssigkeit n = 1,660 leicht konstatieren kann. Dies könnte bis zur vollständigen Dedolomitisation des Karbonates führen; Beispiele davon sind jedoch noch nicht bekannt.

Auch Skarnbildungen (vgl. unten S. 82) kommen in Verbindung mit den karelischen Karbonatgesteinen vor, z.B. im Pitkärantagebiet, wo hauptsächlich Massen von Diopsid-Hedenbergit- und Andraditskarn mit Sulphid- und Magnetiterzen die Kalksteinlager teilweise verdrängt haben (71). Bei dem großen Kupfererzvorkommen von Outokumpu im westlichen Teil der karelischen Schieferzone findet man große Massen von grünem Chromdiopsidskarn den Dolomit verdrängend; das Kupfererz selbst findet sich jedoch nicht im Skarn, sondern im Quarzit, neben welchem Olivin-Serpentingestein ansteht. Die Vergesellschaftung von Serpentin, Diopsidskarn, Dolomit und Quarzit ist sonst recht allgemein in der karelischen Schieferzone.

#### B. Die metamorphen Gesteine des älteren Grundgebirges.

## 1. Die Amphibolite.

In den suprakrustalen Formationen des Grundgebirges treten überall häufig Amphibolite auf in derselben Art wie die entsprechenden Gesteine in den karelischen Formationen, d. h. entweder als intrusive Lagergänge oder als Effusivlager. Dazu kommen auch echt sedimentogene Gesteine, ursprünglich Mergelsedimente; sie sind meistens kalziumreicher als die übrigen Amphibolite, was mineralogisch im Vorhandensein von Diopsid zum Ausdruck kommt, oft noch

dazu kaliumreicher, mikroklinführend. Eine schichtenweise Abwechslung der Zusammensetzung ist für diese Diopsidamphibolite charakteristisch.

In den stark granitdurchsetzten Teilen des Grundgebirges sind auch die Amphibolite von zahlreichen Granitadern durchsetzt und zeigen die ausgeprägteste Pflasterstruktur mit isometrisch polygonalem Plagioklas und in der Prismenzone idioblastischer Hornblende, deren Parallelanordnung eine deutliche Schiefrigkeit hervorruft. In dieser Ausbildung findet man Amphibolite z.B. in der Stadt Helsinki. Keine Spuren von einer Primärstruktur können nachgewiesen werden, und der Ursprung ist in Dunkel gehüllt. Aber sogar hier ist doch in einigen ursprünglichen Gangvorkommen eine erkennbare blastoporphyrische Struktur erhalten geblieben.

Ausgezeichnet gut sind die Strukturen erhalten in solchen porphyrischen Gesteinen, welche vom Granit verschont in vielen ausgedehnten Gebieten vorkommen. Am besten bekannt von diesen sind durch die Beschreibungen von Sederholm das Kalvola-Tammelagebiet im südlichen Häme (47) und das Pellingegebiet im südlichen Schärenhof (64). Beide sind vorzugsweise Uralitporphyritgebiete, aber auch Labradorporphyrite sind reichlich vorhanden. Ähnliche Gesteine sind noch von anderen Gegenden bekannt, wie vom Tamperegebiet, von Ylivieska in Ostbothnien (37), vom Orijärvigebiet (5) usw. Es sind vulkanische Gesteine von basaltischem Bauschalchemismus. Sie treten auf entweder als Gänge oder als Decke in den suprakrustalen Serien und sind von agglomeratischen und tuffitischen Ausbildungsformen, Mandelsteinen mit Kalzitmandeln u. a. begleitet.

Alle diese Porphyrite sind, wie die übrigen Amphibolite, echte Plagioklas-Hornblendegesteine. Der Plagioklas variiert in weiten Grenzen, am häufigsten sind Andesine und Labradorite. Die primären Einsprenglinge haben eine normale Zonarstruktur behalten — dies ist eigentlich der einzige relikte Zug dieser Gesteine, der auf ein chemisches Ungleichgewicht hindeutet. Die Grundmasse dagegen ist völlig granoblastisch mit homogenem Plagioklas. Die Uraliteinsprenglinge bestehen durchweg aus gemeiner grüner Hornblende. Die Pyroxenform ist bisweilen zu sehen, besonders im Kalvolagebiet, wo auch Reste von diopsidischem Augit als Kerne der Einsprenglinge beobachtet wurden.

Wie schon genannt, ist die porphyrische Struktur oft sogar in migmatitisierten Gegenden relikt erhalten geblieben, obwohl die Grundmasse mittelkörnig geworden ist. Gleichkörnige Gesteine, wie solche von manchen ursprünglichen Lagergängen, haben dagegen leichter ihre primäre Struktur vollkommen verloren, obwohl auch in ihnen eine ophitische Struktur noch erkennbar geblieben ist.

#### Amphibolite.

Nr.	si	ti	p	al	fm	c	alk	k	mg	e/fm	Schnitt	Mineralbestand
9 10 11 12 13 14 15 16	123 131 112 113 114	1,6 1,3 1,5 1,0 1,2 1,2 1,0 3,3	- - 0,1 - co <sub>2</sub> 2,6	27,5 25,5 25,5 21,5 19,5 20,5 20,5	36,5 46 52,5	28 30 25 23 20,5 39,5	9 8 7,5 5 6	0,08	0,57 0,61 0,58 0,63 0,64 0,48	0,75 0,80 0,54 0,44 0,39	5 4 4 3 6	Ho, Plag, Bi 64 Ho + Cumm, 36 Ab <sub>54</sub> Ab <sub>40</sub> . Di, Ho. Kalz

- Nr. 9. Plagioklasporphyrit, Ylivieska, Ostbothnien. Anal. E. Mäkinen 37, S. 30.
- Nr. 10. Plagioklasporphyrit, Öster-Rysskär, Pernå. Anal. E. Mäkinen 64, S. 36.
- Nr. 11. Blastoporphyrischer Amphibolit mit Plagioklaseinsprengl. Orijärvi. Anal. P. Eskola 5, S. 100.
- Nr. 12. Blastoporphyrischer Amphibolit mit Plagioklas- und Uraliteinsprengl. Riilahden Sorro, Kisko. Anal. P. Eskola 6, S. 51.
- Nr. 13. Uralitporphyrit, Båtviken, Stor-Pellinge. Anal. E. Mäkinen 64, S. 34.
- Nr. 14. Amphibolit, intrusiv, cummingtonitführend, Orijärvi. Anal. P. Eskola 5. S. 109.
- Nr. 15. Diopsidamphibolit, sedimentogen, Vetjo, Orijärvi. Anal. P. Eskola 6, S. 49
- Nr. 16. Cummingtonitamphibolit, metasomatisch umgewandelt, Orijärvi. Anal. P. Eskola 5, S. 223.

Die Amphibolite 9-13 sind alle vulkanogen, 14 stammt von einem Intrusivlager her, und 15 ist sedimentogen, wie aus der Auftrittsweise noch bestimmter als aus dem Chemismus (hohem c-Wert) hervorgeht. Die magmagenen Amphibolite variieren zwischen dem normalen dioritischen und gabbroiden Typen. Der Cummingtonitamphibolit, Nr. 16, entspricht chemisch noritischen Gabbrodioriten. Es gibt wirklich im Grundgebirge Finnlands cummingtonitreiche Amphibolite, welche wohl noritische Gesteine im metamorphischen Habitus repräsentieren, in diesem Fall ist aber das Gestein, nach der Auftrittsweise zu schließen, metasomatisch umgewandelt unter Zufuhr von Magnesia (5).

#### 2. Die Leptite, leptitische Gneise und Glimmerschiefer.

Hier werden in einer Gruppe alle quarzreichen und dabei glimmeroder feldspatführenden Schiefergesteine des Grundgebirges zusammengefaßt. Der Variationsbereich der Zusammensetzung dieser Gruppe ist größer als der der karelischen Schiefer, und entsprechend ist ihre Entstehungsweise mannigfacher. Während die karelischen Schiefer fast alle echt sedimentogen sind, gibt es im Grundgebirge sehr viel vulkanogene Leptite und Gneise, ursprünglich entweder Lavaergüsse oder Tuffe. Dabei sind doch auch die sedimentogenen Leptite sehr

wichtig.

Leptite sind meist eingehend aus dem Orijärvigebiet (5) beschrieben worden. Diese feinkörnigen Quarz-Feldspatgesteine mit etwas Glimmer oder Biotit sind entweder gleichkörnig, oder auch enthalten sie Einsprenglingen von Feldspat oder Quarz, welche als relikte Züge von einer Lavastruktur angesehen werden. Die Zusammensetzung des Plagioklases der Leptite wechselt außerordentlich: es gibt Anorthitleptite sowie Albitleptite und Mikroklinleptite. Abwechselungen in der Lagerserie können sehr scharf sein; es wurde beobachtet, daß kalireiche Leptite besonders oft in Wechsellagerung mit Kalksteinen auftreten. Solche kaliextreme und natronextreme Leptite, wie man aus den mittelschwedischen Leptitgebieten kennt, sind in Finnland überhaupt nicht gefunden worden. Zu den kalireichsten gehören einige leptitische Gesteine aus dem Tamperegebiet, wie der "Orthoklasporphyrit" von Varvuejärvi (51 s. 68) mit 7,10% (6.30, 6.30)0 kg 0 und der "Felsitschiefer" von Västilä" mit (6.30, 6.30)0 kg 0 1).

Wo die Leptite von zahlreichen Granitadern durchdrungen sind, sowie auch in der Nähe von größeren Granitmassen, vermehrt sich ihre Korngröße und sie gehen in Gneise über. Im Migmatitstadium kann es oft schwierig sein solche Paragneise von granitischen Orthogneisen zu unterscheiden. In den vulkanogenen Leptiten findet man oft Agglomeratstrukturen, die sedimentogenen Leptite wieder zeigen relikte Schichtung oder konglomeratische Ausbildung. Echte Konglomerate sind besonders im Tamperegebiet reichlich vertreten (51), aber sie kommen auch vor in den meisten anderen Teilen des Grund-

gebirgsgebietes.

Häufig zeigen die Leptite Übergänge zu Glimmerschiefern. In den Grundgebirgsglimmerschiefern ebenso wie in den karelischen findet man häufig etwas Plagioklas und oft viel Graphit, und sie enthalten Linsen und Lager von Graphitschiefer und Graphit.

Als Phyllite bezeichnete Sederholm die gebänderten Pelitderivate vom Tamperegebiet (51). Ihre Bänderung gehört zum Charakteristischsten, was man überhaupt kennt. Die Struktur ist auch außerordentlich wohl erhalten geblieben, und die grobkörnigere Schicht der Bänderung ist deutlich kastisch. Sie besteht aus scharfeckigen Kristallsplittern von Plagioklas, Mikroklin und Quarz und

<sup>1)</sup> Nach einer von E. Nordensvan gemachten, früher nicht veröffentlichten Analyse, welche lautet:

SiO<sub>2</sub>  $Al_2O_3$  $Fe_2O_3$ FeOMnO MgO CaO 70.53 15,67 2,11 0,58 0,03 0.32 0.74 Na<sub>0</sub>O K<sub>2</sub>O TiO.  $P_2O_5$ H<sub>0</sub>O Summe 2,89 6,30 0,45 0,01 0.30 99.93

einem Zement von Biotit, Muskovit und Graphit. Die Feldspate sind hochgradig serizitisiert. Nach oben hin nimmt die Menge des Glimmers und Graphits zu, und die vorherrschende Korngröße nimmt ab beim Ausbleiben der größeren Körner. Von den beiden Schichten besonders gemachten Analysen ergaben eine typische Tonzusammensetzung (s. unten Nr. 26 u. 27). Doch enthalten besonders die sandigen Schichten dabei viel unverwittertes vulkanisches Material. Dies dürfte für die sedimentogenen Grundgebirgsschiefer ganz allgemein gelten (vgl. 37). Da dieses Gestein nur hellen und dunklen Glimmer neben Quarz und Feldspat enthält, muß das überschüssige Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Glimmer gebunden sein, was in Betracht des hohen Kaligehaltes sehr wohl möglich ist. Dasselbe Gestein aus anderen Lokalitäten enthält ein chloritoidähnliches Mineral (51 S. 83), auch sind Andalusit und Cordierit in den Tonderivaten des Tamperegebietes beobachtet worden.

Nach der Zusammensetzung ebenso typische Tonderivate wie die gebänderten Phyllite des Tamperegebietes gibt es auch in allen anderen Teilen von Südwestfinnland. Reine Glimmerschiefer ohne Feldspat kommen hier und da vor, besonders im südlichen Häme; bisweilen enthalten sie dazu Andalusit (z. B. in Kalvola), häufiger aber Almandin. In den plagioklasführenden Glimmerschiefern und Leptiten ist ein Cordieritgehalt viel häufiger. Im Orijärvigebiet machen Cordieritleptite mit etwa nußgroßen Cordieritknollen vom typischen Tonchemismus einen beträchtlichen Teil der Leptite aus. Eine erhebliche Verbreitung, besonders Lagerbeständigkeit, und im großen homogene Ausbildung neben geschichteter Struktur werden als Kriteria für die primäre Zusammensetzung aller dieser Paragesteine betrachtet.

In der letztgenannten Hinsicht unterscheiden sich die Cordieritleptite tatsächlich sehr von denjenigen cordierit- und anthophyllitführenden Gesteinen, welche als metasomatische Umwandlungsprodukte von normalen Leptiten unter Zufuhr von Mg und Fe und Wegfuhr von Ca, Na und K aufgefaßt worden sind (5). Diese Gesteine zeichnen sich durch die Größe ihrer Kristalle (bis 30 cm lange Cordieritkristalle bei Orijärvi) aus, ferner durch unregelmäßiges Auftreten und Abwechslung auch in der Streichungsrichtung. Oft sind sie extreme (Mg, Fe) Al-Silikatgesteine, wie die Cordierit-Anthophyllitgesteine (Nr. 30). Lokal können sie doch den sedimentogenen Cordieritleptiten bauschal ähnlich sein (Nr. 31). Charakteristisch ist noch, daß diese Gesteine sich mit Vorliebe mit sulphidischen, bisweilen auch mit oxydischen Erzen vergesellschaften. So ist das sog. harte Erz von Orijärvi einfach ein mit Kupferkies imprägniertes Quarz-Cordierit-Anthophyllitgestein. Außerhalb des Orijärvigebietes kennt man verwandte Cordierit-Cummingtonitgesteine mit Magnetit z. B. aus Kilo in Esbo.

Im granitdurchsetzten Grundgebirge, wo man sogar inbetreff der

Unterscheidung von Para- und Orthogneisen auf Schwierigkeiten stieß, ist es oft ausgeschlossen zu entscheiden, ob metasomatisch umgewandelte Gesteine oder primäre Sedimente in der Frage sind. Eben die tonerdeüberschüssigen Leptite und Glimmerschiefer werden gern zu Adergneisen ausgebildet und enthalten dann viel Almandin, Cordierit und Sillimanit, in der Schiefermasse ebenso wie in den Adern.

Solche Gneise treten auf z. B. auf manchen Inseln südöstlich von Helsinki. Ein Cordieritgneis aus diesem Gebiet, aus Hevossalmi auf Degerö, sei kurz beschrieben. Es ist ein mittelkörniges Gestein, nach dem Aussehen etwa wie ein gestreckter Granitgneis, mit stark undulierend auslöschendem Quarz und braunen Biotitschuppen. homogenen Aussehen ist doch die Mineralzusammensetzung lagerweise wechselnd: einige Dünnschliffe zeigen überwiegend Mikroklin mit zahlreichen gebogenen Perthitspindeln, andere wieder mehr Plagioklas (Oligoklas). Der Cordierit ist ein konstanter Bestandteil und tritt auf in größeren Körnern als die übrigen Minerale. Er zeigt die üblichen pleochroitischen Höfe rings um winzige Zirkoneinschlüssen und enthält viel Fibrolith. Hie und da treten im Gestein ziemlich unregelmäßig geformte Pegmatitfetzen auf. Der mikroklinreiche Pegmatit enthält zentimetergroße bläuliche idiomorphe Cordieritkristalle. Der Cordieritgneis geht in einen Almandin-Cordieritgneis mit ähnlichen Cordieritpegmatitfetzen über.

Solche Cordierit- und Almandingneise sind nun sehr verbreitet in allen Teilen von Südfinnland. Laitakari hat in seiner Monographie über die Graphitvorkommen von Finnland (30) darauf hingewiesen, daß der Graphit meistens als ein Bestandteil sedimentogener Schiefer und Gneise vorkommt. Sogar die reicheren Ansammlungen, die Graphitlinsen, sind nur besonders graphitreiche Partien solcher Gesteine. In der svekofennischen Zone sind sie meistens adergneisartig ausgebildet. Sulphide sind regelmäßige Begleiter des Graphites. An einigen Orten gehören kalkreiche Gneise und Kalksteine zu den Nebengesteinen des Graphits, wie in Tyrvää in Westfinnland. Plagioklasgneis wechsellagert dort mit den Kalkgneisen. Noch häufiger sind doch Cordierit- und sillimanitführende Gneise, wie in Sääminki Pihlajalahti bei Savonlinna. Hier ist der Gneis zugleich mikroklinreich.

Das letztgenannte Vorkommen liegt schon an der Grenze gegen das karelische Gebiet, und es ist unmöglich bestimmt zu sagen, zu welchen es eigentlich gehört. Es treten ähnliche Bildungen in allen Formationen Finnlands auf; im Grundgebirge sind sie am mannigfachsten ausgebildet, von den gebänderten Phylliten des Tamperegebietes bis zu den hochgradig granitisierten Migmatiten. Die wahre Sedimentnatur solcher Bildungen, von Sederholm vor mehr als 30 Jahren gedeutet, erscheint heute unstreitig.

#### Leptitische Gesteine.

Nr. si ti p al fm c alk k mg c/fm	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Or (?), Mi, Pla, Qu, Bi Pla, Bi, Qu, Ho 45 Qu, 25 Ab <sub>88</sub> , 17 Bi, 10 Mi Pla, Mi, Qu, Bi, Mu 34 Qu, 35 Ab <sub>76</sub> , 20 Ho, 7 Mi 50 Qu, 17 Ab <sub>83</sub> , 16 Mi, 11 Mu, 6 Bi 40 Qu, 18 Ab <sub>96</sub> , 18 Mi, 2 Bi Pla, Bi, Qu, Cord Mi, Qu, Pla, Cord, Mu, Bi Mi, Pla, Qu, Bi, Mu, Graph Bi, Mu, Mi, Pla, Qu, Graph Qu, Mi, Mu, Pla 34 An <sub>37</sub> , 33 Mi, 31 Di 48 Anth, 47 Cord 25 Ab <sub>80</sub> , 25 Bi, 19 Qu, 17 Anth-Cumm, 13 Cord

- Nr. 17. Orthoklasporphyrit, Varvuejärvi, Teisko. Anal. H. Berghell 51, S. 68.
- Meta-andesit, Måsholm, Pellinge. Anal. E. Mäkinen 64, S. 51. Nr. 18.
- Nr. 19. Blastoporphyrischer Leptit, Lapinkylä, Kisko. Anal. O. Stenberg 5, S. 132.
- Nr. 20. Hälleflinta, Vaikonoja, Oulainen. Anal. E. Mäkinen 37, S. 17.
- Nr. 21. Gleichkörniger Leptit, Vetjo, Kisko. Anal. P. Eskola 5, S. 141.
- Gleichkörniger Leptit, Aijala, Kisko. Anal. O. Stenberg 5, S. 143. Nr. 22.
- Gleichkörniger Leptit, Liipola, Kisko. Anal. O. Stenberg 5, S. 145. Nr. 23.
- Nr. 24. Cordieritleptit, Syväkorpi, Kisko. Anal. P. Eskola 6, S. 54.
- Nr. 25. "Felsitschiefer" (sedimentogener Leptit mit Cordierit), Västilä, Längelmäki. Anal. E. Nordensvan. Vgl. oben S. 76.
- Hellere Schicht aus dem gebänderten "Phyllit", Ajonokka, Messukylä. Nr. 26. Anal. P. Eskola 55, S. 21.
- Nr. 27.
- Dunklere Schicht aus dem vorigen. Anal. P. Eskola 55, S. 21. "Leptit", "Feldspatpsammitschiefer", Mauri, Suodenniemi. Anal. H. Berg-Nr. 28. HELL 51, S. 100. Vgl. 55, S. 30.
- Kalkgneis, Ersby, Pargas. Anal. A. Laitakari 28, S. 26. Nr. 29.
- Nr. 30. Cordierit-Anthophyllitgestein, Träskböle, Perniö. Anal. P. Eskola 5, S. 171.
- Nr. 31. Cordierit-Anthophyllitgneis, Tarklahti, Orijärvi. Anal. P. Eskola 5, S. 198.

Die Gesteine 17-19 sind sicher vulkanogen mit blastoporphyrischen Reliktstrukturen. Der Orthoklasporphyrit, Nr. 17, gehört zu einem in Finnland recht seltenen syenitischen oder granosyenitischen Typus der Kalireihe; nach Sederholm enthält er sekundären Quarz. Dagegen sind quarzdioritische Magmentypen, wie der Meta-andesit, Nr. 18, überall verbreitet in den Leptiten sowie in den Tiefengesteinen. Dahin gehört auch der Leptit Nr. 21, wohl ein tuffogenes Gestein. Auch der Hälleflinta, Nr. 20, ist wahrscheinlich vulkanogen, während die fein-gleichkörnigen Leptite Nr. 22 und 23 nach ihrem Ursprung

unbestimmbar sind, am ehesten doch sedimentogen. Als sicher sedimentogen können die Gesteine 24—29 angesehen werden. Dies geht schon aus den relikten Strukturen bestimmt hervor (vgl. oben), und der Sedimentcharakter zeigt sich auch deutlich im Chemismus mit überschüssigem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in allen außer im Kalkgneis, Nr. 29. Beim hohen c-Wert zeigt dieser auch den für Verwitterungsresten charakteristischen hohen k-Wert. Metasomatische Umwandlungsprodukte der Silikatgesteine sind durch Nr. 30 und 31 vertreten. Das niedrige c/fm-Verhältnis, nach dem die Analysenpunkte zum Schnitt I angehören, ist charakteristisch.

#### 3. Die Quarzite.

Der Quarzit ist im Grundgebirge Südwestfinnlands ein seltenes Gestein. Die bekanntesten Vorkommen sind diejenigen von der Insel Tytärsaari im Finnischen Busen, von der Höhe Tiirismaa bei Lahti und von Simsiövuori und anderen Orten in Südostbothnien. In allen diesen ist der Quarzit von vollkommen glasartigem Habitus. Dagegen kennt man bei Taalikkala, südlich von der Stadt Lappeenranta, einen klastischen, beinahe sandsteinähnlichen Quarzit. Bei den Kalksteinvorkommen von Antrea Kuparsaari östlich vom Viipuri-Rapakiwigebiet und bei Borgå Molnby westlich vom selben Gebiet kommt Quarzit mit dem Kalkstein wechsellagernd vor. In beiden Vorkommen ist der Übergangstypus ein geschichteter Wollastonitquarzit, welcher stellenweise vollkommen klastisch aussieht: abgerundete Quarzkörner sind vom stengeligen Wollastonit zementiert worden. Der Anschein von klastischer Struktur kann somit auch in hochgradig metamorphosierten Bildungen aufbewahrt sein.

Die Seltenheit der Quarzite ist für das Grundgebirge von Finnland charakteristisch in Gegensatz zu den karelischen Formationen. In Betracht der allgemeinen Verbreitung der Tonderivate scheint dies etwas schwer erklärlich, denn die hochgradige chemische Verwitterung, welche diese Verwitterungsreste voraussetzen, würde auch die Entstehung von Sand bedingen. Die Sache muß wohl so verstanden werden, daß im Grundgebirge die Sandderivate meistens nicht als reine Quarzite, sondern als quarzreiche Glimmerschiefer, Gneise und Leptite vorhanden sind. Solche Gesteine sind in der Tat überall verbreitet. Die quarzreichen Leptite Nr. 22, 23 und 28 (S. 79) gehören wohl hierzu. In migmatitischer Ausbildung sind sie aber von den übrigen Gneisen nicht zu unterscheiden.

In den glasartigen Quarziten von Südostbothnien werden stellenweise Sulphiderze (Magnetkies) und in Vittinki, Kirchspiel Ylistaro, auch Eisen- und Manganerze angetroffen. Nach Saxén (46) sind diese Erze von sedimentogenem Ursprung. Das Mangan ist in ihnen größtenteils in der Form von Silikaten, hauptsächlich als Rhodonit, vorhanden, das Eisen wieder als Magnetit.

#### 4. Die Kalksteine und Skarne.

Im Grundgebirge von Südwestfinnland sind die Karbonatgesteine fast ausschließlich von Kalzitgesteinen vertreten (8). Dolomite werden vorwiegend nur als einzelne linsenförmige Massen in den Kalksteinen angetroffen. Die Mächtigkeit der Kalksteinlager übersteigt nur selten 30 m. Ihre Länge in der Streichungsrichtung beträgt manchmal mehrere Kilometer. Die Vorkommen sind meistens in Reihen in der Hauptstreichungsrichtung (in Südfinnland etwa N 75° E) angeordnet, und man kann im ganzen Südfinnland nur vier oder fünf solche Reihen unterscheiden. Am zahlreichsten sind die Kalksteinvorkommen in der südwestlichen Küstengegend.

Das Nebengestein der Kalksteine besteht meistens aus Leptiten oder leptitischen Gneisen. Mit diesen wechsellagert der Kalkstein oft als dünne Schichten. Wenn diese sehr dünn werden, mischen die beiden Gesteine sich zusammen zu sog. Kalkgneisen, welche meistens Feldspäte und Diopsid enthalten. Analoge Wechsellagerungen mit den Amphiboliten geben Anlaß zu Diopsidamphiboliten.

Aus größeren Granitmassen verzweigende Granitapophysen schneiden häufig durch den Kalkstein, aber eigentliche Migmatite von Kalkstein und Granit existieren nicht im Grundgebirge von Finnland. Doch kann Kalkstein schollenartig im Granit eingeschlossen sein. An solchen Schollen findet man häufig Reste vom leptitischen Nebengestein erhalten. Auch ist der Leptit in der nächsten Umgebung der Kalksteine gut erhalten worden, wo schon einige Meter davon dasselbe Gestein völlig migmatitisch auftritt. Daß der Kalkstein so widerstandsfähig gegen die Granitinjektion ist und auch seine Umgebung von der Granitisation zu schützen vermag, ist eine auffallende Tatsache.

Zwischen den Kalksteinen und ihren Nebengesteinen findet man meistens sog. Kontaktsäume, welche aus verschiedenen Kontaktmineralen bestehen. Es ist zu bemerken, daß die Art des Nebengesteins gar keine Rolle für die Mineralbildung der Säume zu spielen scheint, sei es denn ein Granit, intrusiver Amphibolit oder gar ein sedimentogener Leptit. Dieser Umstand ist wohl so zu deuten, daß die Kontaktsäume durch eine regionale Metamorphose entstanden sind.

Eine analoge paragenetische Einteilung wie die für die Dolomite angewandte führt für die Kalzitgesteine zu den folgenden Typen: 1. Quarzkalkstein; 2. Amphibolkalkstein; 3. Diopsid-

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

kalkstein; 4. Wollastonitkalkstein. Alle diese Typen sind im Grundgebirge zu finden, aber ihre Bedeutung für die Art der Metamorphose ist nicht ganz dieselbe wie beim Dolomit. Wenn z. B. Quarz und Kalzit zusammen vorkommen, so beweist dies nur, daß die Temperatur nicht für Wollastonitbildung ausreichend war, aber es sagt noch nichts darüber, ob Pyroxene oder Amphibole sich hätten bilden können, da Material dazu nicht zugänglich war. Meistens war wohl dies der Fall, denn Amphibole und Pyroxene sind vorhanden neben vielen anderen Mineralen, wie Phlogopit, Chondrodit, Spinell, Skapolith, Titanit, Grossular, Vesuvian. In einem solchen polymineralischen Kalkstein bei Ersby in Pargas (28) werden dann noch eingebettete Dihexaeder vom Quarz gefunden. An dieser Stelle ist also die Wollastonitbildung ausgeblieben, obgleich das nötige Material vorhanden war.

Die Mehrzahl der Kalksteinvorkommen von Südfinnland gehört jedoch zu dem Wollastonitkalksteintypus. Alle obengenannten Minerale finden sich häufig zusammen mit dem Wollastonit. Ihr Auftreten ist aber scheinbar kapriziös, und jedes Vorkommen zeigt seine eigenen Besonderheiten. Für die Paragenesen der einzelnen Vorkommen muß auf die Originalbeschreibungen verwiesen werden (8).

Wollastonit ist nirgends im Dolomit gefunden worden 1). Auf der anderen Seite werden magnesiumreiche Minerale, wie Diopsid und Tremolit, sehr oft zusammen mit reinem Kalzit gefunden. Es ist eine ganz allgemein gültige Regel, daß das Verhältnis MgO: CaO in den silikatischen Gemengteilen höher ist als in den Karbonaten.

Außer den Silikatmineralen, welche in den Kalksteinen mehr oder weniger reichlich zerstreut vorkommen, und den silikatischen Kontaktsäumen, gibt es mit den Kalksteinen verknüpfte Massen von eigenartigen Gesteinen, den Skarnen. Die wichtigsten Skarnminerale sind Hornblende, Tremolit-Aktinolith, Diopsid-Hedenbergit und Grossular-Andradit. Ein oder zwei von diesen bilden gewöhnlich richtungslos struierte Gesteinmassen, welche entweder die ganze Mächtigkeit oder nur einen Teil davon einnehmen. Häufig finden sich in den Skarnen auch Erzminerale und sogar praktisch verwertbare Erzmassen. Es wird wohl heute nicht mehr daran gezweifelt, daß die Skarne durch eine Metasomatose aus den Kalksteinen hervorgegangen sind. Entweder sind fast nur Eisensilikate zugeführt worden oder auch Magnesiumsilikate.

Es wird nach den Magmengesteinen gefragt, aus denen die skarnerzeugenden Substanzen herstammen. In Finnland ist man zu der Erfahrung gekommen, daß die mikroklinreichen Küstengranite von

<sup>1)</sup> Das von V. Hackman (18) als Wollastonit angegebene Mineral in den Dolomitgesteinen von Alitornio dürfte tatsächlich Tremolit sein.

Südfinnland nicht Anlaß zur Skarnbildung gegeben haben. Für das Orijärvigebiet hat Eskola (5) einen örtlichen Zusammenhang zwischen dem Oligoklasgranit (Urgranit) und dem Skarn sowie den Sulphidund Oxyderzen nachgewiesen und eine allgemeine genetische Beziehung angenommen. In neuester Zeit haben jedoch G. T. Lindroth und NILS H. MAGNUSSON in Schweden dafür Beweise gebracht, daß die Skarne und die oxydischen Eisenerze des mittelschwedischen Erzgebietes, welches mit dem südfinnischen Gebiet zu derselben svekofennischen Zone gehört und im geologischen Bau damit sehr ähnlich ist, nicht von den Urgraniten, sondern von noch älteren, zu der Leptitformation gehörigen Erstarrungsgesteinen hervorgebracht seien. Diese Frage muß zurzeit als offen angesehen werden, auch was die Skarn- und Eisenerzvorkommen von Südfinnland betrifft. Außerhalb des Orijärvigebietes sind die Skarnerze entweder von den Urgraniten gar nicht unmittelbar begleitet (z. B. Sillböle (70)), oder auch im Urgranit eingeschlossen, wie in Stansvik bei Helsinki (Andraditskarnmasse, etwa 100 × 50 m im Areal, mit etwas Magneteisenerz und nicht umgewandeltem Kalkstein). Es konnte in diesem Fall noch nicht bewiesen werden, daß der Skarn durch die Einwirkung des umgebenden Granits gebildet und nicht etwa als eine fertige Scholle im Urgranit eingeschlossen worden ist.

# 5. Die Mineralparagenesen der metamorphen Gesteine des südwestfinnischen Grundgebirges.

Wie zuerst Eskola gezeigt hat (6 und 10), folgen die Mineralparagenesen der metamorphen Gesteine des Grundgebirges von Finnland gewissen Gesetzmäßigkeiten, die offenbar darauf zurückzuführen sind, daß die mineralischen Phasen sich annähernd einem bestimmten chemischen Gleichgewicht angepaßt haben. Ihre Mineralzusammensetzung ist von ihrer chemischen Pauschalzusammensetzung bestimmt und wechselt regelmäßig mit derselben. Eine solche Gesteinserie wurde zu einer Mineralfazies zusammengefaßt, und die zuerst im Orijärvigebiet aufgestellte, aber später im ganzen Grundgebirge Finnlands allgemein bestätigte Fazies wurde die Amphibolitfazies genannt. Hier seien, ohne eingehendere Diskussion des Faziesbegriffes, nur die durch Beobachtungen betätigten Regeln sowie die offenbaren Ausnahmen von denselben kurz zusammengefaßt.

Die Regeln der Amphibolitfazies für die allgemein verbreiteten kieselsäuregesättigten Gesteine gestatten nur die folgenden Mineralkombinationen mit einer maximalen Anzahl der Mineralphasen:

1.	Quarz.	Mikroklin,	Wollastonit, Grossular-Andradit, Diopsid-Heden-
	,	·	bergit.
2.	27	"	Grossular-Andradit, Diopsid-Hedenbergit, An-
	27	<i>"</i>	orthit-Albit.
3.	99	29	Diopsid-Hedenbergit, Anorthit-Albit, Hornblende-
	77	*/	Aktinolith.
4.	22	22	Anorthit-Albit, Hornblende-Aktinolith, Biotit.
5.	77 99	77	Anorthit-Albit, Biotit, Muskovit.
6.	27		Hornblende-Aktinolith, Anthophyllit, Biotit,
	77	,	(Almandin).
7.	29	59	Anthophyllit, Biotit, Cordierit, (Almandin).
8.	99	33	Biotit, Cordierit, Muskovit.
9.	- 27	77	Cordierit, Muskovit, Andalusit.

Aus dieser Zusammenstellung sind nun alle möglichen stabilen Paragenesen ersichtlich. Nur solche Kombinationen von zweien oder mehreren Phasen treten stabil auf, welche in irgendeiner dieser Maximalkombinationen zu finden sind. So z. B. sind Wollastonit und Anorthit in einer und derselben Reihe nicht vertreten, sie kommen auch nicht zusammen vor; offenbar würden sie sich zu Grossular vereinigen. Ebenso schließen Grossular und Hornblende einander aus, wie auch Wollastonit und Hornblende, Hornblende und Muskovit usw.

Wie in der Orijärviarbeit (6) schon bemerkt wurde, sind jedoch die Phasen Biotit, Muskovit, Cordierit, Andalusit und Quarz zusammen angetroffen worden, was einen Fall von Ungleichgewicht bedeuten muß. Übrigens sei noch das Auftreten von "falschen Gleichgewichten" angedeutet, d. h. es finden sich zwei Phasen einer polymorphen Substanz, von welchen wenigstens eine instabil sein muß. So kommen Sillimanit und Andalusit nebeneinander vor; bisweilen hat sich der letztgenannte teilweise in Sillimanit umgewandelt, nie umgekehrt. In den granitdurchsetzten Paragneisen wurde bisher nur Sillimanit, nie Andalusit beobachtet. Ebenso kommt statt des Anthophyllits oft Cummingtonit vor, auch mit jenem homoaxial zusammengewachsen. Der Cummingtonit wird besonders allgemein zusammen mit der Hornblende in den Amphiboliten angetroffen. Mit diesen Beschränkungen gelten die Regeln für das Orijärvigebiet und für die meisten anderen Leptitgebiete von Finnland.

In einigen Gegenden, besonders in den Gneisen, wird eine Abweichung von mehr allgemeiner Natur konstatiert. In den Gesteinen vom Orijärvigebiet kommt der Mikroklin nicht zusammen mit dem Anthophyllit, Cordierit oder Andalusit vor, was offenbar auf der Möglichkeit der Biotitbildung in der Gegenwart vom Wasser beruht. Wie schon betont worden ist (10, S. 168), ist in manchen anderen archäischen Gesteinen der Mikroklin zusammen mit diesen Phasen

anwesend. Hier kommt folglich in den Kombinationen 7, 8 und 9 noch der Mikroklin hinzu. Da Wasser meistens vorhanden gewesen ist, muß das Ausbleiben des Biotits etwas abweichende Bildungsbedingungen bedeuten, und es ist bezeichnend, daß solche Paragenesen in den granitdurchsetzten Gneisen sowie in den Graniten selbst allgemein verbreitet sind.

Das Auftreten vom Almandin ist auf besonders eisenreiche Gesteine beschränkt und scheint dadurch bedingt zu sein, daß in den Mineralen der fraglichen Formationen MgO und FeO nicht einander unbegrenzt isomorph vertreten können und folglich sich wie zwei verschiedene Komponenten verhalten, was das Erscheinen von einer Phase mehr hervorruft. Der Almandin ist nun in den Amphiboliten sowie auch in den Gneisen und Glimmerschiefern sehr verbreitet. In den karelischen Glimmerschiefern kommt statt Almandin und Andalusit gelegentlich Staurolith vor (vgl. oben). Das Fehlen des Stauroliths in den Grundgebirgschiefern von Südfinnland ist charakteristisch. Aus mittlerem Ostbothnien (Veteli) kennt man doch auch Staurolithschiefer.

Becke hat darauf hingewiesen (1), daß im niederösterreichischen Waldviertel nie Wollastonit in den Marmoren vorkommt. Wie aus der oben gegebenen Erörterung der finnischen Kalksteine hervorgeht, finden sich auch hier manche Gegenden, wo Wollastonit in den Kalksteinen nicht existiert. Im Bereiche der Bildungsbedingungen der Amphibolitfazies rufen offenbar kleinere Variationen Verschiedenheiten in den Kalksteinen als in den meisten übrigen Gesteinen hervor. Es gibt ja auch noch Amphibolkalksteine, in welchen sogar die Diopsidbildung ausgeblieben ist, und wir haben also wenigstens drei Unterfazien in diesen Gesteinen. Was noch das Vorkommen von Skapolith betrifft, so wird dieser in dem Schiefer von Südfinnland überhaupt nicht regional gesteinbildend gefunden, nur an den Kalksteinkontakten und in den Pegmatiten, welche den Kalkstein durchdringen und offenbar davon Material aufgenommen haben, wie auch ihr Gehalt an Diopsid, Titanit und anderen kalkreichen Mineralien andeutet (28).

Hier ist noch an die zu anderen Mineralfazien gehörigen instabilen Relikte und die späteren Umwandlungsprodukte zu erinnern. Die ersteren sind nur in den Gesteinen von plutonischem Ursprung von Belang. Unter diesen folgen die zu der Urgranitserie gehörigen Gesteine allgemein genau den Paragenesenregeln der Amphibolitfazies, und zwar haben sie meistens offenbar ihre jetzige Mineralausbildung schon während des ursprünglichen Kristallisationsvorganges erhalten. Doch werden auch Gesteine, besonders basische, wie Gabbros und Peridotite, angetroffen, in welchen die Amphibolitisierung nicht vollkommen oder gar nicht stattgefunden hat (vgl. unten).

Was schließlich die sekundären Umwandlungsprodukte betrifft,

so frappiert bei den meisten finnischen Gesteinen eben das fast totale Fehlen solcher Dinge. Wiederum ist von ihnen in den plutonogenen Gesteinen mehr zu finden als z. B. in den Leptiten oder Amphiboliten, welche sehr häufig ihre schön granoblastische Mineralmasse erstaunlich rein aufbewahrt haben, obwohl sie doch ihr Heraufbringen nach der Erdoberfläche nur dem langsamen Vorgang der Denudation zu danken haben und sich folglich lange Perioden unter Verhältnissen befanden, wo ihre Mineralassoziationen schon längst instabil waren. Lokal kann man jedoch überall im Grundgebirge weitgegangene Umwandlungen finden. Amphibolite können ganz in Epidot-Chlorit-Albitgesteine umgewandelt sein. Bezeichnend ist diese Umwandlung oft unter der pegmatitischen Phase der Erstarrung der durchdringenden Granite geschehen, wie z. B. daraus hervorgeht, daß in denselben Pegmatiten verwandte Mineralbildungen, wie die unter dem Namen Helsinkit 1) (27) bezeichneten Albit-Epidotgesteine, auftreten. In der Nähe der Helsinkitvorkommen in Helsinki kann man wirklich auch in Epidot-Albit-Chloritgestein umgewandelte Amphibolitschollen im Granit konstatieren. Andere stark umgewandelte Varietäten sind auf "Skölar" oder Rutschzonen lokalisiert, wo zirkulierende Lösungen und gleichzeitig die mechanischen Streßwirkungen die Gesteine besonders angreifen konnten.

# C. Die Tiefengesteine.

#### 1. Die Granitgneise von Ostfinnland.

Zu der Granitgneisgruppe werden in Finnland alle diejenigen Erstarrungsgesteine zusammengefaßt, welche die karelischen Schieferformationen unterlagern. Östlich von der karelischen Hauptsynklinalzone bildet er den Hauptteil des Gesteingerüstes vom Laatokka-See bis zum Eismeer, innerhalb derselben tritt er mancherorts als kupolartige "Fenster" auf, wie im Pitkärantagebiet (71), nördlich von Joensuu (14) und im Kuopiogebiet (77). Westlich von der Schieferzone in Zentralfinnland findet er sich wieder in großen Arealen und ist von den älteren Graniten des südwestlichen Grundgebirgsgebietes nicht zu unterscheiden.

Petrographisch sind die hierhergehörigen Gesteine nur zu einem kleinen Teil echte Granitgneise, wenn damit granoblastische Gesteine ohne jede Spur von hypidiomorph-körniger Granitstruktur gemeint wird. Die Granitgneise vom Pitkärantagebiet kommen dem vollgranoblastischen Typus am nächsten. Im allgemeinen sind sie echte

<sup>1)</sup> Der Name Unakit (Bradley) für dieselben Gesteine hat Prioritätsrecht.

Erstarrungsgesteine von wechselnder Ausbildung. Auf den Karten der geologischen Landesaufnahme werden die folgenden Abarten unterschieden: Gleichkörnige und porphyrische, jüngere und ältere präkalevische Granite, schiefrige Granite und Granitgneise, und gebänderte Gneisgranite.

Chemisch-mineralogisch wechseln die Gesteine der Granitgneisgruppe von echt granitischen bis quarzdioritischen Typen. basischere Diorite und Hornblendegabbros kommen häufig vor als kleinere oder größere einschlußartige Massen. Ganz allgemein ist die Altersfolge innerhalb der Gruppe gleichsinnig mit der normalen Differentiationsfolge von den basischen zu den aziden Gliedern. Diese Altersfolge tritt auch im kleinen hervor in der Bänderung, welche häufig bis zur migmatitisch adergneisartiger Ausbildung entwickelt ist. Zwischen dem früher kristallisierten dunklen und basischeren und dem jüngeren helleren und azideren Anteil herrschen bestimmte chemische Beziehungen; dagegen läßt sich weder aus der Zusammensetzung noch aus der Struktur nachweisen, daß die älteren Schlieren von allothigenem Ursprung seien. Daher kann man schließen, wie schon Mäkinen (37) bezüglich ähnlichen gebänderten Gneisen aus Ostbothnien hervorhob, daß es sich hier um eine primäre Bänderung handelt, und solche "Differentiationsmigmatite" können den "Injektionsmigmatiten" (vgl. unten) entgegengestellt werden.

Es kommen jedoch auch allothigene Schollen und größere Massen, welche ganze Komplexe von noch älteren Gesteinen vertreten, in den Granitgneisen umschlossen vor. Eine eingehende Beschreibung von dem von jüngeren mikroklinreichen Gneisgranit der Granitgneisgruppe umgebenen Komplex von Otravaara, östlich von Joensuu, rührt von M. Saxén her (45). Hier sind suprakrustale Gesteine, wie Leptite und Amphibolite, von welchen auch Analysen gegeben werden, von einem Oligoklasgranit antiklinalbatholithartig durchdrungen. In deren Kontakthöfen treten metasomatisch umgewandelte Gesteine und ziemlich große Massen von Schwefelkieserzen auf. Überhaupt erinnern die Verhältnisse sehr an jene der von Urgraniten durchdrungenen Leptitgebiete in Südwestfinnland.

Von den Granitgneisen von Ostfinnland gibt es bis jetzt nur wenige chemische Analysen, welche die Abwechselungen des chemischen Bestandes noch nicht genug klarstellen.

Zu der Granitgneisgruppe werden gewöhnlich noch die Granulite von Lappland gerechnet. Diese eigenartige Gesteinformation, deren Flächenausdehnung mindestens 12000 Quadratkilometer beträgt, besteht nach noch nicht beendigten Untersuchungen von Eskola, Laitakari und Nordensvan aus Granuliten, welche hier mittelbis grobkörnige Quarz-Feldspat-Almandingesteine sind, und mit ihnen bänderartig abwechselnde Norite nebst Übergangstypen. Der

Variationsbereich des Chemismus ist sehr groß. Zum Teil sind die Granulite kieselsäurereich (bis über 80 % SiO2), in einigen ist Mikroklin, in anderen Plagioklas der überwiegende Feldspat. Cordierit und Sillimanit sind häufig vorhanden. Einige chemische Analysen, die jedoch noch ein gar zu einseitiges Bild von diesen Granuliten geben, finden sich in der Zusammenstellung von Hackman (17) und sind von Rosenbusch-Osann (Gesteinslehre, 1921) wiedergegeben.

## Granitgneise aus Ostfinnland.

Nr.	si	ti	p	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
32 33 34	355 393 246	_		42 44 39,5	15 13,5 28,5	4	38,5 38,5 24,5	0,61	0,20 0,37 0,43	0,30 $0,32$ $0,24$	3 3 2	Nicht angegeben  45 Ån <sub>20</sub> , 21 Qu, 20 Bi, 12 Mi, 4 Mt
35 36	369 216	0,9 1,3	$^{1,2}_{0,6}$	43 36	17 32,5	10 16,5		0,17 0,23		0,57 0,52	44	Feldsp., Qu. Glimmer Olig -and., Or, Qu. Bi, Ural

- Nr. 32. Grauer Granitgneis, Pitkäranta, Grube Klee 6. Anal. A. Poehl 71, S. 58.
- Nr. 33. Roter Granitgneis, Pitkäranta, Grube Klee 6. Anal. A. Poehl 71, S. 58.
- Nr. 34. Granitgneis, Petosenmäki, Kuopio. Anal. M. K. Palmunen 77, S. 10. Nr. 35. Granitgneis (postkarelisch?), Koveronsaari, Juuka. Anal. Naima Sahl-
- Bom 15, S. 32.

  Nr. 36. Granitgneis, Ivalojoki, Lappland. Anal. Naima Sahlbom 17, S. 51.

#### 2. Die Tiefengesteine der Urgranitgruppe in Südfinnland.

Die älteren Serien von Tiefengesteinen in Südfinnland können am besten in solchen Gegenden untersucht werden, wo Komplexe von den suprakrustalen Gesteinen und den in diesen intrusiven Urgraniten von der Injektion der jüngeren Granite verschont geblieben sind. In der Mitte der Urgranitmassive ist das Gestein häufig beinahe richtungslos, obwohl meistens doch doppelkörnig granuliert; in der Nähe der Kontakte wird es in der Regel gneisartig.

Die Urgranite sind keine hervorragende Migmatitbildner, wie die Küstengranite, und Injektionserscheinungen fehlen meistens an den Kontakten mit den umgebenden suprakrustalen Gesteinen. Ebenso sind nachweislich allothigene Schollen in ihnen nicht häufig. Dagegen beherbergen sie recht allgemein sog. basische Einschlüsse. Wo der umgebende Urgranit richtungslos struiert ist, da sind die Einschlüsse fast isometrisch, aber wo sie im schiefrigen Granit eingebettet sind, erscheinen sie ausgezogen. Immer sind sie abgerundet und messen meistens nur einige Dezimeter im Durchschnitt. Chemisch sind sie meistens quarzdioritisch und auch strukturell gleich den gewöhnlich

in der Nachbarschaft als größere Massen auftretenden nächst basischeren Gliedern in der Differentiationsserie. Ohne Zweifel sind sie wirklich korrodierte Bruchstücke von unmittelbar vorher verfestigten Gesteinen derselben Serien. Wo solche Bruchstücke durch Bewegungen des Magmas erheblich gestreckt, gefaltet und zerbrochen sind, resultieren Migmatite, welche solchen Injektionsmigmatiten (Arteriten oder Agmatiten), welche als älteren Anteil ein Erstarrungsgestein haben, vollkommen ähnlich sein können. Auch die fraglichen Gebilde sind also genetisch zu den Differentiationsmigmatiten gehörig und mit den schlierigen und gebänderten Granitgneisen nahe verwandt.

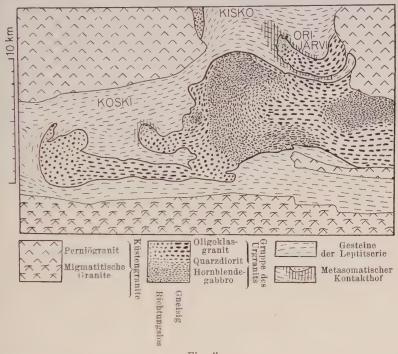


Fig. 3.

Das Orijärvigebiet in Südwestfinnland. Ein von jüngeren "Küstengraniten" umgebener und abgeschnittener Komplex von Gesteinen der Leptitserie und "Antiklinalbatholithen" aus Oligoklasgranit bis Hornblendegabbro. Nach P. Eskola.

In den von jüngeren Graniten durchsetzten Formationen sind auch die Urgranite selbst migmatitisiert worden, wie Sederholm besonders aus dem südlichen Schärenhof beschrieben hat.

Die Mineralparagenesen der Gesteine der Urgranitgruppe folgen größtenteils auffallenderweise den Regeln der Amphibolitfazies, ebenso wie die Gesteine der Leptitgruppe. Dies ist um so mehr bemerkenswert, als sie doch offenbar ihre jetzige Mineralausbildung schon während des ursprünglichen Erstarrungsvorganges erhalten haben. Dies gilt für die Urgranite selbst, wie auch für die Diorite, Gabbros und sogar Hornblendite.

Hier und da kommen jedoch normale Pyroxengabbros mitten im älteren Grundgebirge vor. Eskola hat ein solches Vorkommen aus Kimito in Südwestfinnland beschrieben (5), und Sederholm gibt ein instruktives Beispiel von ophitischem Olivindiabas aus dem Pellingegebiet (64). In solchen Gesteinen ist auch die Struktur ganz unverändert geblieben. Man kennt mehrere solcher Vorkommen von basischen Gesteinen, die nicht amphibolitisiert worden sind, in Zentralfinnland. Noch allgemeiner sind die ultrabasischen Gesteine von der Amphibolitisierung verschont geblieben. Die Peridotite enthalten meistens sowohl rhombischen wie monoklinen Pyroxen und Olivin und dabei eine granoblastische Masse von fast farbloser oder ganz schwach grünlicher Hornblende. Beispiele sind von Sederholm aus dem Tamperegebiet (51) und von Eskola aus dem Orijärvigebiet (5, Analyse 41) beschrieben.

Von allen finnischen Gesteinen sind die zur Urgranitgruppe gehörigen am eingehendsten und in zahlreichsten Gebieten chemisch untersucht worden. Wir wollen darum Beispiele von hierhergehörigen Differentiationsserien aus einigen Gebieten besonders wiedergeben.

Tiefengesteine der Urgranitgruppe aus dem Orijärvigebiet.

Nr.	si	ti	p	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
37	343	1,1	0,3	37,5	23,5	15,5	23,5	0,29	0,27	0,62	4	36 Qu, 36 Ab <sub>86</sub> , 9 Mi, 7 Bi, 5 Ho, 4 Epid.
38	349	1,2	-	39	26,5	11,5	23	0,20	0,32	0,44	4	$42 \text{ Ab}_{so}$ , $38 \text{ Qu}$ , $17 \text{ Bi} + \text{Mu}$
39 40 41	330 121 77	1,1 1,7 1,7	0,2 0,2 —	37,5 23 8,5	21,5 44,5 72,5	17,5 26 18,5	23,5 6,5 0,5	0,14 0,22 0,20	0,48 0,64 0,72	0,58		+ Chlor 39 Ab <sub>79</sub> , 31 Qu, 11 Ho, 6 Mi 55 Ho, 37 Ab <sub>56-27</sub> , 4 Qu, 2 Bi 67 Amph, 15 Ol, 14 Serp, 4 Klinopyr.

(Die Analysen sind von P. Eskola ausgeführt.)

Nr. 37. Oligoklasgranit, Orijärvi. 5, S. 41.

Nr. 38. Randfazies des Oligoklasgranits, Orijärvi. 5, S. 54.

Nr. 39. Porphyrische Randfazies des Oligoklasgranites, Orijärvi. 5, S. 55.

Nr. 40. Hornblendegabbro, Sepänlampi, Kisko. 5, S. 71.

Nr. 41. Peridotit, Pyhälampi, Suomusjärvi. 5, S. 90.

Im Orijärvigebiet in Südwestfinnland (Fig. 3) bilden sog. Oligoklasgranite mehrere von Leptiten umgebene Antiklinalbatholithe. Der analysierte mittelkörnige Oligoklasgranit aus der Mitte des Orijärvibatholiths (Nr. 37) gehört zum plagioklasgranitischen Typus in Niggli's System; so auch seine feinkörnigeren Randfazien (Nr. 38 und 39), welche vom Haupttypus wesentlich nur durch niedrigere k-Werte abweichen. In einem anderen Massiv südlich von Orijärvi geht ein den vorigen ähnlicher Granit durch Quarzdiorite und Diorite in einen Hornblendegabbro über (Nr. 40). Dieser steht chemisch an der Grenze zwischen den normalgabbroiden und gabbrodioritischen Gesteinen. Ein drittes Massiv nördlich von Orijärvi besteht zum Teil aus Peridotit (Nr. 41), nach Niggli hornblendit-pyroxenperidotitisch, was auch mineralogisch zutrifft.

Tiefengesteine der Urgranitgruppe aus dem Pellingegebiet.

Nr.	si	ti	al	fm	С	alk	k '	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
42 43 44 45 46	428 325 256 289 115	0.8 1,3 1,8 2,1 2,6	41 41,5 34 38,5 25	18 18 25,5 21 47	14 12 21,5 15,5 22	27 28,5 19 25 6	0,38 0,50 0,33 0,34 0,26	0,26 0,45 0,41 0,39 0,53	0,77 0,67 0,84 0,74 0,46	5 4/5 5 4	Qu, Mi, Pla, Bi Pla, Mi, Qu, Bi, Ho Pla, Mi, Qu, Bi, Ho Pla, Mi, Qu, Ho, Bi Pla, Ho

(Die Analysen sind von E. Mäkinen gemacht.)

- Nr. 42. Granit, Öster Rysskär, Pernå. 64, S. 116. Nr. 43. Granit, Wester Rysskär, Pernå. 64, S. 117.
- Nr. 44. Hornblendegranit (Tonalit), Söderskatan, Sundarö. 64, S. 118.
- Nr. 45. Gneisiger Granit, Våtskär. 64, S. 139.
- Nr. 46. Gabbro, Stadslandet, Pernå. 64, S. 148.

Sederholm (64) gibt für die Gesteinformationen des von ihm eingehend untersuchten Pellingegebietes die folgende Alterseinteilung der Gesteinformationen an: (Jüngst) Rapakiwigranit, Onasgranit, Hiatus, Hangö-Ingågranit, die Pellingeformation von Metabasalten und Tuffen. der Rysskärgranit, die Pernåformation von Metabasalten und Tuffen neben Meta-andesiten und Gabbros, Hiatus, der Våtskärgranit, der Stadslandsgabbro, der Rabbasquarzit, die Sundaröformation von Konglomeraten, Meta-andesiten und Tuffen, Leptiten und Kalksteinen.

Die älteren Tiefengesteine sind oben durch Analysen vertreten. Nr. 42, 43 und 44 sind Rysskärgranite. Die zwei ersten kommen den Gesteinen der vosemititischen Magmen von Niggli am nächsten, der dritte kommt den tonalitischen Magmen nahe, steht jedoch mit dem hohen alk-Wert an der Grenze zu den granodioritischen. Der gneisige Våtskärgranit (Nr. 45) steht dem granodioritischen Typus am nächsten. Der Stadslandgabbro (Nr. 46) schließlich ist normalgabbroid. Wie ersichtlich, ist auch im Pellingegebiet die Altersfolge der Tiefengesteine gleichsinnig mit der Differentiationsfolge. Schon der Rysskärgranit gehört nach seiner Struktur zu den typischen Urgraniten, aber er ist darin von den meisten Urgraniten verschieden, daß er nicht als Antiklinalbatholithe auftritt, sondern als kleine Injektionen, und er ist im größten Maßstab migmatitbildend.

In der folgenden Tabelle werden noch für einige Tiefengesteine aus verschiedenen Gebieten in Südfinnland die Molekularwerte gegeben. Der Quarzdiorit (Nr. 47) aus der Migmatitgegend des südlichen Schärehofs ist normaldioritisch bis gabbrodioritisch. Nr. 48 stammt aus einem größeren ziemlich homogenen Hornblendegabbromassiv etwa 60 km nördlich von Helsinki. Nr. 49 repräsentiert einen ossipitischen Hornblende-Ilmenitgabbro aus einem Diorit-Gabbromassiv in Vampula, Südwestfinnland, aus dem ein Ilmenit-Magnetitolivinit (Nr. 50) ausgeschieden ist.

Ältere Tiefengesteine aus verschiedenen Gebieten in Südwestfinnland.

Nr.	si	ti	p	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
47 48	154 114 125	1,9 1,1 5.1	<u> </u>	27 22 30	38,5 45,5 28	23 27,5 30		0,39 0,13 0,08	0,64	0,59 0,60 1,05	4 4 6	Nicht angegeben Labr, Uralit, Di, Erz
49 50		11,7	0,1	0,5	98	1		0,13		0,01	1	63 Ab <sub>46</sub> Or <sub>4</sub> An <sub>50</sub> , 25 Ho, 5 Ilm, 4 Bi 60 Fo <sub>55</sub> Fa <sub>45</sub> , 36 Ilm, 3 Ho

Nr. 47. Quarzdiorit, Tvärminne bei Ekenäs. Anal. Laura Hezner 57, S. 304.

Nr. 48. Gabbro, Arvolas Steinbruch, Hyvinkää. Anal. Naima Sahlbom 17, S. 62. Nr. 49. Hornblende-Ilmenitgabbro, Susimäki, Vampula. Anal. M. K. Palmunen

40. S. 11.

Nr. 50. Ilmenit - Magnetitolivinit, Susimäki, Vampula. Anal. M. K. Palmunen 40, S. 16.

# 3. Die Tiefengesteine von Zentralfinnland.

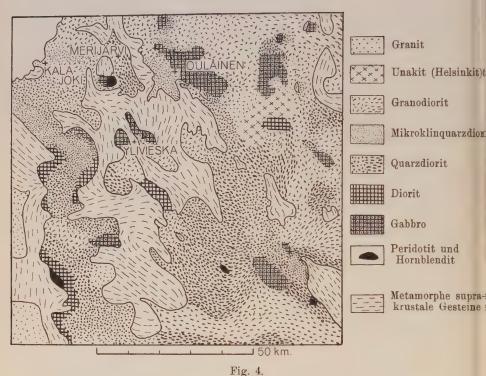
Die Erstarrungsgesteine von Zentralfinnland sind bis jetzt sehr wenig petrographisch untersucht worden. Man weiß nur, daß ausgedehnte Gebiete ausschließlich aus Graniten (und Quarzdioriten?) bestehen, während besonders in solchen Gegenden, wo auch suprakrustale Gesteine auftreten, wie in der bottnischen Schieferzone des Tamperegebietes und südlich davon, zahlreiche, oft differentiierte Gesteinmassen antiklinalbatholithartig in den Schiefern eingedrungen sind. Aus dem westlichen Teil der bottnischen Schieferzone in Lavia haben wir eine chemisch-petrographische Untersuchung von Mäkinen (36).

Ein von den Schiefern allseitig begrenztes Massiv bei Välimäki in Lavia besteht aus dem Gestein Nr. 51, von Mäkinen als Granodiorit bezeichnet, nach Niggli opdalitisch. Ein anderes ebensolches Massiv ("Gebiet III" auf Mäkinen's Karte) weist Variationen zwischen normaldioritischen (Nr. 55 und 56) und normalgabbroiden (Nr. 58) Gesteinen auf. Die Basizität nimmt gegen die Ränder des Massives zu. Ein drittes Massiv bei Naarajärvi ("Gebiet IV") ist auch intrusiv in den Schiefern und ebenso differentiiert, so daß die Mitte (Nr. 52, opdalitisch) azider ist als die Ränder (Nr. 53, quarzdioritisch). Eine mit diesem Massiv fast zusammenhängende, nur etwa 100 m messende Quarzdioritkuppe hat Anlaß zu viel Diskussion gegeben. Sederholm hat den hier anstehenden Quarzdiorit (Nr. 54), welcher chemisch dem Gestein 53 sehr nahe steht, als präbottnisch gedeutet, d. h. als die Unterlage desselben Schiefers, den der benachbarte Quarzdiorit durchdringt. An den Grenzen gegen die Schiefer geht dieser Quarzdiorit in eine Brekzie über, in dem die Bruchstücke die Zusammensetzung Nr. 57 haben. Es ist ein zwischen den ossipitgabbroiden und pyroxenithornblenditgabbroiden Typen stehendes Gestein, welches chemisch offenbar in die Differentiationsserie zwanglos hineinpaßt. Mäkinen (35 und 36) hält es für eine randliche basische Ausscheidung aus dem Quarzdioritmagma. Sederholm (51, 59 und 60) wieder deutet diese Brekzie als ein vor der Ablagerung der Schiefer gebildetes Bodenkonglomerat, und das gabbroide Gestein sei nach ihm durch Verwitterung und nachherige Metamorphose aus dem Quarzdiorit hervorgegangen. Nr. 59 repräsentiert einen Quarzdiorit etwa 50 km SE. von Lavia.

Der Komplex von suprakrustalen Gesteinen und den antiklinalbatholithartigen Intrusionen in Lavia wie überhaupt im südlichen Zentralfinnland wird von großen Granitmassiven scharf durchbrochen. In Lavia ist dieses jüngste Gestein ein rötlich-grauer porphyrartiger Granit mit 2—3 cm messenden Mikroklinperthiteinsprenglingen in einer schon grobkörnigen Grundmasse. Andere Hauptbestandteile sind Quarz, Oligoklas, Biotit und Hornblende. Ähnliche porphyrartige Granite sind in den Umgebungen der bottnischen Schieferzone sehr verbreitet. Leider gibt es noch keine zuverlässigen Analysen von denselben.

Die porphyrartigen Granite gehen häufig in mittel- und gleichkörnige, meistens gräuliche Granite über, welche ausgedehnte Gebiete im großen zentralfinnischen Granitareal einnehmen. Ein in diesen Gesteinen sicher allgemeiner Chemismus wird durch die Analyse Nr. 60 vom Granit aus Kuru, nördlich vom Tamperegebiet, veranschaulicht. Wie die meisten Küstengranite, steht auch dieser Granit den rapakiwitischen Magmen der Kalireihe ganz nahe und unterscheidet sich von diesen nur durch seinen niedrigeren fm-Wert. Sie gehören somit zu dem engadinitischen Typus der Kalk-Alkalireihe.

Es liegt nahe, diese kalireichen Granite mit den Küstengraniten Südfinnlands zusammenzuführen, und es ist wohl möglich, daß sie mit diesen geologisch gleichalterig sind. Zurzeit läßt sich doch nicht eine scharfe Trennung von den Gesteinen des Urgranittypus hier durchführen. Strukturell gehen die jüngeren Granite von Zentralfinnland mancherorts in gestreckte, gneisartige Abarten über, und obwohl granitische Magmentypen große Areale einnehmen, so sind auch Differentiationsserien zu basischeren Typen häufig. Diese haben alle charakteristische Merkmale der Urgranite, aber natürlich auch in den jüngeren Graniten mögliche und auch wirklich beobachtete Eigenschaften. Das zentralfinnische Granitgebiet ist noch zu wenig bekannt, um eine bestimmte Auffassung von seinem Bau zu ermöglichen.



Die Tiefengesteine in einem Teil von Mittelostbothnien. Nach E. MÄKINEN.

Wie schon oben erwähnt (S. 86 f.), haben die älteren Tiefengesteine im östlichen Zentralfinnland den Charakter der Granitgneise. Hier ist die Gruppe der jüngeren Tiefengesteine von diesen wieder scharf trennbar. Nach Wilkman (77 und 79), sind im nördlichen Savo sowohl mikroklinreiche Granite wie Differentiationsreihen bis zu den Gabbros in der jüngeren Reihe vertreten. Nr. 61, plagioklasgranitisch, gehört

hierher. In allen Gliedern, die mikroklinreichsten ausgenommen, sind hypersthenführende Varietäten mancherorts herrschend.

In Lapinlahti, nördlich von Kuopio, findet sich nach Wilkman (79) ein ausgedehntes Massiv von Gabbro mit größtenteils uralitisiertem Pyroxen. Dieser geht einerseits in Olivingabbro mit Klinopyroxen, Olivin und Bytownit, andererseits in ein fast ausschließlich aus Bytownit bestehendes Gestein über. Dieser Bytownitfels (Nr. 62) ist ein ungewöhnlich anorthitreiches, von den normalen labradorfelsitischen Magmen abweichendes Gestein. Außer den mit den Rapakiwigesteinen verbundenen Labradorfelsen ist dieses Vorkommen der einzige Vertreter dieser Gesteingruppe in Finnland.

### Tiefengesteine aus Zentralfinnland.

Nr.	si	ti	p	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
51 52 53 54 55 56	253 226 206 191 158 134	1.4 1.9 2.2 3.1 1.6 3.0	0,4	36,5 33 32.5 31 29,5 30,5	28,5 28,5 33 35 36 37,5	14,5 21 19 20 22 20	17,5	0,47 0,37 0,27 0,30 0,24 0,29	0,43 0,51 0,52 0,44 0,40 0,37	0,75 0,57	5 4 4	$An_{36-40}$ , Bi, Ho, Qu $An_{31}$ 41, Ho, Bi, Qu $An_{35-55}$ , Ho + Cumm, Bi,
57 58 59 60 61 62	115 106 242 392 312 118	2,3 1,6 1,0 1,3	0,6	39,5	47 25,5 11,5 21	33 26,5 20 8 11,5 41	18,5 35 28	0,29 0,17 0,41 0,55 0,26 0,18	0,35	0,91 0,56 0,79 0,72 0,53 3,73	5 4 5 5 4 8	Qu An <sub>53</sub> — <sub>92</sub> , Ho, Bi An <sub>53</sub> — <sub>92</sub> , Ho, Cumm, Erz Pla, Qu, Bi, Ho, Mi Mi, Qu, Pla, Bi Ab-Olig, Qu, Mi, Bi Ab <sub>22</sub> , wenig Ho, Erz, Bi

- Nr. 51. Granodiorit, W. von Välimäki, Lavia. Anal. E. Mäkinen 36, S. 418.
- Nr. 52. Quarzdiorit, 2 km NW. vom Naarajärvi. Anal. E. Mäkinen 36, S. 418.
- Nr. 53. Quarzdiorit, N. vom Naarajärvi, Lavia, Anal. E. Mäkinen 36, S. 418.
- Nr. 54. Quarzdiorit, N. vom Naarajärvi. Anal. E. Mäkinen 36, S. 419.
- Nr. 55. Diorit, Mitte des Gebietes III (S. 386), Lavia. Anal. E. Mäkinen 36, S. 419.
- Nr. 56. Gabbrodiorit, nördliche Spitze des Gebietes III (S. 386), Lavia. Anal. E. Mäkinen 36, S. 419.
- Nr. 57. Gabbro, N. vom Naarajärvi, Lavia. Anal. E. Mäkinen 36, S. 418.
- Nr. 58. Gabbro, W. von Myllyharju, östlicher Rand des Gebietes III. Anal. E. Mäkinen 36, S. 418.
- Nr. 59. Quarzdiorit, Sassi, Tottijärvi. Anal. I. G. Sundell 17, S. 50.
- Nr. 60. Granit, Lörpys, Kuru. Anal. Naima Sahlbom 17, S. 31.
- Nr. 61. Granit, Paloisvuori, Iisalmi. Anal. Naima Sahlbom 17, S. 43.
- Nr. 62. Bytownitfels, bei Lapinlahti Station. Anal. G. Simberg 79, S. 27.

## 4. Die Tiefengesteine von Mittelostbothnien.

Die eingehendste chemisch-petrographische Untersuchung von einem ausgedehnten Grundgebirgsgebiet in Finnland ist von Mäkinen in Mittelostbothnien ausgeführt (37). Er hat die Systematik und Nomenklatur von Iddings angewandt und auf seiner Karte die Tiefengesteine als Granite, Syenite, Granodiorite, Mikroklingranodiorite, Quarzdiorite, Diorite, Gabbros und Hornblende-Peridotite eingezeichnet (Fig. 4). Diese Gesteine sind in die suprakrustalen Formationen teils konkordant, teils durchbrechend eingedrungen und bilden zahlreiche kleinere und größere Massive. Manche von diesen sind differentierte Massive in der Art, daß die Basizität von den Zentren nach den Rändern zunimmt, andere wieder homogen. Meistens haben die Massive abgerundete Formen. Die azideren Glieder, die Granite und Granodiorite, sind häufig grobkörnig porphyrartig mit Mikroklineinsprenglingen, aber ebenso häufig mittel- und gleichkörnig, wie die basischen Gesteine fast immer sind. Richtungslose und gneisartig gestreckte Texturen wechseln in allen Gliedern der Serie ab.

Als Beispiele von der Zusammensetzung werden die Molekularwerte angeführt. Wie Mäkinen hervorhob, treten auffallenderweise die echten (alkalireichen) Granite in diesem Gebiet sehr zurück, und die Granodiorite und Quarzdiorite (nach der Iddings'schen Bezeichnung) nehmen die größten Areale ein. Nach Niggli's Nomenklatur werden die Benennungen erheblich verändert, weil dieser dem Term Granodiorit eine andere Bedeutung gibt als Iddings. Der porphyrartige Granodiorit Nr. 63 steht nahe den granosyenitischen Typen der Kalireihe und zeigt andererseits Verwandtschaft zu den yosemitischen Magmen. Der zweite Granodiorit (Nr. 64) steht zwischen den letztgenannten und den normalgranitischen Magmen. Der Mikroklinquarzdiorit (Nr. 65 und 66) ist typisch granodioritisch, die Gesteine 67 und 68 quarzdioritisch, Nr. 69 schließlich normaldioritisch.

In den Kirchspielen Oulainen und Haapavesi befinden sich ansehnliche Gebiete von Alkalifeldspat-Epidotgesteine, oben durch zwei Analysen von Albit-Epidotgesteinen vertreten (Nr. 70 und 71). Mäkinen hat diese als Natronsyenite bezeichnet; sie weichen jedoch bauschal von den normalen Syeniten wesentlich ab und sind zu den Unakiten (Helsinkiten, 27) zu rechnen.

Südlich von Oulu findet sich ein größeres Massiv von postkarelischem (postkalevischem) Mikroklingranit, welcher sowohl die nördlich davon auftretenden karelischen Schiefer wie auch die obengeschilderten Tiefengesteine scharf durchbricht. Andererseits kommen ähnliche durchbrechende Mikroklingranite, scharf von der älteren Serie getrennt, auch mehrerorts in Südostbothnien vor.

Tiefengesteine aus Mittelostbothnien.

Nr.	si	ti	al	fm	c	alk	k	mg	e/fm	Schnitt	Mineralbestand
63 64	306 268	2,7 0,7	40 34,5	23 30,5	9,5	27,5 24	0,50 0,44	0,28 0,21	0,42 0,37	3 3	34 An <sub>25</sub> , 27 Qu, 22 Mi, 16 Bi 36 An <sub>20</sub> , 24 Qu, 22 Mi, 11 Ho, 5 Bi
65				25		1			0,63	4	44 An <sub>20 32</sub> , 21 Qu, 17 Mi, 11 Bi, 7 Ho
66				27						4	40 An <sub>20</sub> —31, 19 Mi, 19 Ho, 16 Qu, 6 Bi
68				35,5						5	44 An <sub>20—50</sub> , 16 Mi, 14 Bi, 14 Ho, 12 Qu 58 An <sub>40</sub> , 19 Qu, 13 Bi, 10 Ho
69	139	2,7	33	25,5 33,5	20	13,5	0,13	0,49	0,60	$\begin{vmatrix} 3 \\ 4 \end{vmatrix}$	69 An <sub>31</sub> , 14 Bi, 12 Hyp
70 71	255 189	1,3 2,0	39,5 37	16,5 21,5	14,5 15	29,5 26,5	0,13 0,09	0,26 0,16	0,86 0,71	5	67 Ab, 11 Mi, 15 Epid, 4 Chlor 64 Ab, 7 Mi, 16 Epid, 4 Chlor

(Die Analysen sind von E. Mäkinen ausgeführt.)

- Nr. 63. Roter porphyrartiger Granodiorit, Vasankari, Kalajoki. 37, S. 47.
- Nr. 64. Roter porphyrartiger Granodiorit, zwischen Oulainen und Merijärvi. 37. S. 48.
- Nr. 65. Mikroklinquarzdiorit, richtungslos, südwestlich von Oulainen. 37, S. 54.
- Nr. 66. Mikroklinquarzdiorit, westlich von Oulainen. 37, S. 56.
- Nr. 67. Mikroklinquarzdiorit, Kaistanmäki, Oulainen. 37, S. 54.
- Nr. 68. Biotit-Hornblende-Quarzdiorit, "Kalajoki-Granit", Heikkilä Steinbruch, Kalajoki. 37, S. 60.
- Nr. 69. Biotit-Hypersthendiorit, Salmela, Ylivieska. 37, S. 66.
- Nr. 70. Mittelkörniger Natronsyenit, Räsy, Oulainen. 37, S. 73.
- Nr. 71. Felsitischer Natronsvenit, Räsy, Oulainen. 37, S. 74.

#### 5. Die Küstengranite von Südfinnland.

Die Küstengranitmassive zeigen wohl eine gewisse Abhängigkeit von der Tektonik der älteren Formationen, durchbrechen aber auch ganz allgemein "schonungslos" dieselben. Sie sind überall verbreitet und bilden sogar gewissermaßen die Grundmasse des ganzen Felsgerüstes, so daß die übrigen Gesteinmassen und ganze Komplexe von Leptiten und Urgranitmassen gleichsam im jüngeren Granit schwimmen. Doch sind auch die schollenartig in ihm auftretenden älteren Gesteinmassen meistens sehr konstant in der Hauptstreichungsrichtung der svekofennischen Zone orientiert.

Die Küstengranite sind, wenn homogen, meistens richtungslos körnig. Wenn Paralleltextur vorkommt, so beruht dies nach Sederholm am öftesten darauf, daß sie ältere Schiefergesteine assimiliert haben, und sie sind dann auch nicht ganz homogen, sondern schlierig. Die orientierten Glimmerstreifen u. dgl. sind letzte Reste von graniti-

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

sierten Schieferschollen. Es handelt sich hier um die Serie von Erscheinungen, weche Sederholm als Anatexis oder Migmatitbildung bezeichnet hat. Die erwähnten extremen Produkte der Anatexis wurden als nebulitische Migmatite bezeichnet, für die übrigen hat Sederholm viele verschiedene Namen gegeben, wie Arterite (Adergneise), Agmatite (Eruptivbrekzien) u. a. Bezüglich der Erscheinungsformen der Migmatite muß auf die Beschreibungen von Sederholm verwiesen werden (52, 57, 58, 62, 63 und 64). P. J. Holmquist in Schweden hat bekanntlich die Ansicht verfochten. daß die Adergneise in der Regel ohne Mitwirkung von Injektion durch metamorphes Umkristallisieren aus dem Material des Gesteins selbst entstanden seien (25). Sie sind nach ihm Wenite, nicht Arterite. Diese Auffassung verdient Beachtung auch für manche Adergneise in Finnland, aber der größte Teil von unseren Migmatiten steht mit Graniten in offenbarer Verbindung, und die hervorragendsten Migmatitbildner sind eben die Küstengranite. Die nebulitischen Migmatite und überhaupt die migmatitischen Granite sind bei der Anatexis auch substantiell erneuert worden, denn sie sind jetzt Mikroklingranite, während die älteren Gesteine etwa quarzdioritisch sein können. Sederholm hat selbst neuerdings hervorgehoben, daß die Anatexis oder Palingenese eher zur Wiederauflösung als zum Wiederaufschmelzen gehört.

Die Migmatitbildung ist in Finnland noch nicht aus dem chemischen Gesichtspunkt untersucht worden. Deutlich besteht sie größtenteils aus metasomatischen Verdrängungen, ähnlich wie sie V. M. Goldschmidt im Stavangergebiet (16a) gefunden hat; doch scheint bei der Migmatitbildung im Grundgebirge die Kalizufuhr vorherrschend. Jedenfalls handelt es sich hier um Injektionsmig matite (vgl. oben S. 87). Die von Bowen (4) begründeten Theorien über das Verhalten der Einschlüsse in den Magmen helfen uns diese Erscheinungen physikalisch-chemisch zu verstehen. Die Einwirkung seitens der injizierten Magmalösungen auf die Schollen geschieht nach dem Reaktionsprinzip. Demnach besteht in solchen Migmatiten, in welchen ein chemisches Gleichgewicht erreicht worden ist, wie es in unseren Adergneisen meistens offenbar der Fall ist. zwischen den aus älterem Gestein herstammenden Schlieren und den Adern dieselbe Beziehung wie zwischen früher und später kristallisierten Anteilen in einer Kristallisationsdifferentiationsserie, vorausgesetzt daß auch das ältere Gestein zu einer ähnlichen Differentiationsserie gehört wie das injizierte Magma. Dies stimmt weitgehend, offenbar weil im älteren Grundgebirge Finnlands die magmagenen Gesteine sehr verbreitet sind. Aber in sehr vielen Fällen sind die Adergneise von normalen Erstarrungsgesteinen mineralogisch abweichend, indem sie viel Sillimanit, Cordierit oder Almandin enthalten. Die

älteren Anteile solcher Migmatite sind wahrscheinlich sedimentogen gewesen und haben einen Überschuß von Tonerde enthalten. — Die pegmatitische Ausbildung der Adern weist schon darauf hin, daß leichtflüchtige Bestandteile bei der Migmatitbildung eine wichtige Rolle gespielt haben.

Im Gebiete der migmatitischen Granite der Küstengegend begegnet man jedoch auch kleineren und größeren Massen von reinen Graniten mit wohlerhaltener Struktur und ganzen, nicht granulierten Feldspatkörnern. Sie sind entweder mittel- und gleichkörnig, wie der Hangögranit oder grobkörnig porphyrartig, wie der Perniögranit. Chemisch gehören sie meistens zu den engadinitischen und aplitgranitischen Magmen. Vielerorts enthalten diese Granite regional Almandin, wie der Perniögranit, oft zugleich auch Cordierit, wie der Turkugranit in der Stadt Turku. Sederholm hat schon 1893 (49) vermutet. daß der Gehalt an diesen tonerdereichen Mineralen von assimilierten Sedimentschollen herrühre. Diese Annahme ist auch jetzt noch wahrscheinlich, doch wären eingehende Untersuchungen in dieser Hinsicht erwünscht.

Es gibt bis jetzt nur drei Analysen (Nr. 72—74) von den mikroklinreichen Küstengraniten, welche doch sicher sehr weite Areale repräsentieren. Relativ selten werden hier zu den Küstengraniten gehörige plagioklasgranitische Typen gefunden, wie der Granit von Uusikaupunki (Nr. 75), dessen Verband mit den Küstengraniten auch etwas zweifelhaft scheint. Eine zu den Küstengraniten gezählte Differentiationsserie vom Granit bis zum Norit wurde von Hackman aus Kakskerta südlich von Turku beschrieben (21). Eine Analyse von Pyroxengranodiorit wird mitgeteilt (Nr. 76).

In Südostbothnien tritt die jüngere Serie von Erstarrungsgesteinen ebenso scharf getrennt von den älteren auf wie die Küstengranite in Südfinnland. Hier bilden sie nach Väyrnen (80) eine Differentiationsserie von Orthoklasgraniten bis zu Gabbros. Von den Granodioriten bis zu den Gabbros enthalten die Gesteine rhombischen sowie monoklinen Pyroxen, und in einem gewissen Gebiet sind alle Glieder almandinführend. Väyrnen hat die Mineralparagenesen aus dem Standpunkt der Phasentheorie diskutiert. Der Gehalt an Orthoklas ist charakteristisch für diese südostbothnischen Gesteine. Sonst ist der Kalifeldspat in den jüngeren sowie in den älteren Erstarrungsgesteinen von Finnland fast durchgehends Mikroklin, wie zuerst Mäkinen (34 und 38) hervorhob.

### 6. Die durchbrechenden Granite der karelischen Zone.

Granite von ähnlichem Charakter wie die Küstengranite durchbrechen nördlich vom Laatokka-See die karelischen Schiefer. Von

#### Küstengranite.

Nr.	si	ti	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand		
72 73 74 75 76	425 384	1 0,6	47,5 46,5 44 41,5 41,5	8,5 11, 14,5 18 18,5	6 7,5 9,5 11 17	35 32	0,64 0,61 0,64 0,20 0,28	0,28 0,35 0,32	0,63	5 5555	37 Mi, 32 Qu, 25 An <sub>19</sub> , 2 Bi, 2 Alm Mi, Pla, Qu, Bi Nicht angegeben Alb-Olig, Qu, Bi, Mi 61 Ab <sub>67</sub> , 14 Mi, 11 Qu, 8 Bi, 1,5 Orthopyr, 0,6 Klinopyr		

- Nr. 72. Perniögranit (rötlich, porphyrartig, grobkörnig), Sillanpää, Kisko. Anal. P. Eskola 5, S. 17.
- Nr. 73. Hangögranit (rot, gleich- und mittelkörnig, etwas nebulitisch), Drottningsberget, Hangö. Anal. I. G. SUNDELL 17, S. 30.
- Nr. 74. Hangögranit, Skarvkyrkan, S. von Ekenäs. Anal. Laura Hezner 57, S. 304.
- Nr. 75. Granit (grau, mittelkörnig), Haidus, Uusikaupunki. Naima Sahlbom 17, S. 42.
- Nr. 76. Pyroxengranodiorit, Monnoinen, Kakskerta. Anal. B. Aarnio 21, S. 3.

hier ab nach NNW. treten diese Granite in allen karelischen Gebieten durchbrechend auf und sind bis jetzt als postkalevische Granite bezeichnet worden. In Karelien wechseln mikroklinreiche Typen mit albitreichen ab; sie sind jedoch noch chemisch wenig bekannt. Nr. 77 ist ein yosemititischer Granit aus Kaavi. Hierher gehören wahrscheinlich auch die S. 95 geschilderten Differentiationsserien nördlich von Kuopio. In Nordfinnland und Lappland nehmen diese Granite sehr große Areale ein. Gleichkörnige Varietäten sind wohl herrschend; oft sind sie pegmatitisch oder aplitisch und bilden in großem Maßstab Migmatite mit den karelischen Schiefern. Chemisch sind diese Granite, nach den Analysen Nr. 78—80, sowie nach mikroskopischen Befunden zu schließen, durchgehends engadinitisch oder aplitgranitisch, wie die Küstengranite. Ob sie auch geologisch mit diesen zusammengehören, wird sich noch diskutieren lassen.

### Durchbrechende Granite der karelischen Zone.

Nr.	si	ti	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
77	368	1,8	46,5	13,5	12	28	0,47	0,25	0,89	5	40 Qu, 29 An <sub>15</sub> , 24 Bi, 3 Chlo,
78 79	368 369	0,6 0,9	47 45,5	10,5 14,5	7,5	35 32	0,60 0,52	0,42 0,32	0,76 0,55	5 4	2 Mi Mi, Pla, Qu, Bi 32 Olig, 29 Qu, 26 Mi, 10 Bi,
80	455	0,9	47	8,5	5	39,5	0,63	0,35	0,59	4	2 Mu Qu, Mi, Pla, Bi

- Nr. 77. Roter gleichkörniger Granit, Melttusvirta, Kaavi. Anal. E. Mäkinen 15, S. 139.
- Nr. 78. Roter mittelkörniger porphyrartiger Granit, Aavasaksa, Ylitornio. Anal. G. Amnoff 17, S. 39.
- Nr. 79. Ziegelroter, mittelkörniger Granit, Marrasjärvi, Rovaniemi. Anal. NAIMA SAHLBOM 17, S. 36.
- Nr. 80. Hellroter mittelkörniger Granit, Valkeajärvenvaara, Ylitornio. Anal. G. Aminoff 17, S. 29.

### 7. Die Rapakiwigesteine.

Außer den vier altbekannten großen Rapakiwigebieten in Südfinnland mit ihren kleineren Satellitmassiven (48) sind neuerdings einige am Meeresboden existierende Gebiete entdeckt worden. So hat Sederholm (66) typischen Rapakiwi auf kleinen Schären südwestlich von Kökar im südlichen Schärenhof von Åland und auf den kleinen Schären Fjälskär in Houtskär, Schärenhof von Turku, gefunden. Eskola fand Geschiebe von Rapakiwigranophyr und -granit, gleich den auf Åland auftretenden, in der Küstengegend des Bottnischen Busens südlich von Pori, was auf die Existenz von einem ausgedehnten Gebiet von Rapakiwigesteinen im Boden des Südteils vom Bottnischen Busen hindeutet.

Bekanntlich unterscheidet man in den Rapakiwigesteinen den "echten Rapakiwi" mit Kalifeldspatovoiden, von 2-8 cm und mehr im Durchmesser, welche von Oligoklasschalen umschlossen sind, und den grobkörnigen porphyrartigen Rapakiwigranit ohne Oligoklasschalen. Wahl (73) hat neulich den ersteren als Wiborgit, den letzteren als Pyterlit bezeichnet. Außerdem gehören hierzu mittel- und gleichkörnige Rapakiwigranite, dann noch feinkörnige aplitische Ganggranite, ferner Granitporphyre und Quarzporphyre.

Für alle diese Rapakiwigesteine charakteristische Merkmale sind u. a. das Auftreten von idiomorphem Quarz (neben einer zweiten Generation von xenomorphem Quarz), das Auftreten von Orthoklas als der primäre Kalifeldspat, der nur teilweise in gitterstruierten Mikroklin umgewandelt ist (38); dieses Merkmal unterscheidet den Rapakiwi von den meisten Grundgebirgsgraniten, welche primären Mikroklin enthalten; ferner die starke und sehr charakteristische Pigmentierung des Rapakiwikalifeldspats aller rotbraunen Varietäten, das allgemeine Vorkommen von Fluorit, mikroskopisch in fast jedem Dünnschliff festzustellen, die Häufigkeit von miarolithischen Hohlräumen, und schließlich die vollkommen richtungslose Struktur.

Im östlichsten Rapakiwigebiet, dem Salmigebiet, nördlich vom Laatokka-See, herrschen porphyrartige Varietäten ohne Oligoklasschalen, sowie auch gleichkörnige rötliche Rapakiwigranite. Im großen Rapakiwimassiv zwischen Viipuri und Lovisa, dem Viipurigebiet, ist der echte Rapakiwi mit Schalen, oder Wiborgit, herrschend, dabei kommen die grobkörnigen Pyterlite und viele andere, auch chemisch recht abweichende Varietäten, wie Pyroxengranite, Pyroxendiorite u. a. vor. Im Süden besteht die Insel Suursaari aus einem mit dem Rapakiwi geologisch verbundenen Quarzporphyr (41), und im Norden ist das Satellitmassiv von Rapakiwi in Mäntyharju-Jaala von einem Bogen von Gabbro, Norit und Labradorfels, welche etwas früher intrudiert sind als der Rapakiwi selbst, halb umschlossen (13 b, 73).

Das Rapakiwigebiet von Laitila in Südwestfinnland (früher oft als das Uusikaupunki- oder Nystadmassiv bezeichnet) weist eine große Abwechslung der Strukturtypen auf. "Echter Rapakiwi" ist selten, das größte Areal nimmt der pyterlitähnliche Rapakiwigranit ein. Daneben kommen recht eigenartige Varietäten vor, die von anderswo gar nicht oder selten angetroffen sind und darum, wie Mende hervorhob (31), sich besonders gut als glaziale Leitgeschiebe eignen. Solche sind: der gleichkörnige Lellainengranit in Honkilahti mit hellfleischfarbenem Orthoklas und blauem milchigen Quarz; der Ytögranit von Ytö u. a. Orten in Laitila, ein hellgrauer Granit mit spärlichen großen Orthoklaseinsprenglingen, die kristallographische Begrenzung zeigen; der Vehmaagranit, ein technisch wertvolles gleichkörniges Gestein (genannt "Balmoral red") von braunroter Farbe und regelmäßiger Struktur mit Rapakiwicharakteren.

Der typische Rapakiwi vom Ålandgebiet enthält Schalen, aber die Orthoklasovoide sind relativ klein (nur 1—2 cm Durchm.). Aplitische Granite der (Ålandsgranit) und Granophyre sind charakteristisch für das Ålandsmassiv, wo die Gesteine sonst einen besonders stark braunrotpigmentierten Orthoklas enthalten. Dahin gehören auch die aus dem Meeresboden herstammenden Rapakiwigesteine. welche in der Küstengegend von Pori als Geschiebe verbreitet sind. Der Rapakiwi von Kökar wieder ist äußerlich mehr dem Pyterlit ähnlich, mikroskopisch aber hat er einige Merkmale, die nicht in den Rapakiwigesteinen häufig sind. So ist sein Kalifeldspat Mikroklin, nicht Orthoklas. Auch auf Åland schließen sich etwas ältere basische Gesteine (Diabase, Labradorfelse, Lapradorporphyrite) dem Rapakiwi an.

Die unten gegebenen Molekularwerte von Analysen (Nr. 81—86) geben einen guten Einblick über den sehr konstanten Chemismus der Rapakiwigranite. Sie sind alle Vertreter des rapakiwitischen Typus der Kalireihe. Der grünschwarze plagioklasreiche "Tirilit" ist plagioklasgranitisch. Von den Labradorfelsen und Diabasen des Mäntyharjugebiets sowie von den Quarzporphyren und Labradorporphyriten von

Suursaari gibt es ältere Analysen, welche jedoch unbefriedigend erscheinen als Grundlage zur Diskussion des höchst interessanten Problems der Differentiationsbeziehungen zwischen diesen und den kalireichen Rapakiwigesteinen (vgl. 73).

SEDERHOLM hat neuerdings die Hypothese ausgesprochen, daß einige kleinere Massive von porphyrartigen grobkörnigen Graniten, welche das Grundgebirge, auch die Küstengranite, durchbrechen, dem Alter nach zwischen den letzteren und den Rapakiwigesteinen stehen. Hierher gehören die Granite von Onas, Bodom und Obbnäs in der südlichen Küstengegend W. vom Viipuri-Rapakiwi, die Granite von Lemland und Mosshaga, S. resp. E. von Ålandrapakiwi, und die Granite von Ava und Kokemäki, SW. resp. NE. vom Laitilamassiv. Sie stehen strukturell meistens dem Perniögranite nahe und sind offenbar unter weniger ruhigen Verhältnissen kristallisiert als der Rapakiwi; chemisch ist der Onasgranit typisch rapakiwitisch (Nr. 87), die anderen dürften meistens den engadinitischen Magmen näher stehen.

Das Problem der Entstehung der "echten" Rapakiwistruktur mit konzentrisch gebauten Kalifeldspatovoiden gehört zu den interessantesten und zugleich schwierigsten der Petrographie. Hierüber hat WAHL vor kurzem eine neue Theorie veröffentlicht (73). Nach dieser seien die zuerst porphyrisch ausgeschiedenen Feldspäte zufolge plötzlicher Druckentlastung beim Einbrechen des Daches und Entweichen der Gase wieder aufgeschmolzen und schließlich aus dem schon entgasten Magma in der Form der Ovoide wieder kristallisiert. Bezüglich der Einzelheiten dieser kühnen und wohl doch mit Schwierigkeiten verbundenen Theorie muß hier auf die Originalarbeit verwiesen werden.

# Rapakiwigesteine.

Nr.	si	ti	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt	Mineralbestand
81 82 83 84 85 86	453 463 343 319 339 288	1,4 1,7	45 40,5 41 39,5 34,5 38	13 16,5 16 20,5 26 21	5 8 11 6,5 9,5 15,5		0,62 0,53	0,20 0,18 0,10 0,16 0,18 0,10		3 4 5 3 3 5	Or, Olig, Qu, Bi, Ho  " Or, Olig, Qu, Bi, Ho, Pyrox. Pla, Or, Qu, Ho, Bi, Pyrox.
87	357	1,2	42	18	5	35	0,52	0,22	0,29	3	Mi, Qu, Pla, Ho, Bi

Nr. 81. Rapakiwi, Generalprobe von 8 m Bohrkernen aus der Grube Klara II, Pitkäranta. Anal. J. G. SUNDELL 73, S. 77.

Nr. 82. Rapakiwi ohne Oligoklasschalen, "Pyterlit", Pyterlahti. Anal. Naima SAHLBOM 17, S. 18.

- Nr. 83. Rapakiwi, typischer, mit Ringen, "Wiborgit", Muhutlahti, Säkkijärvi.
  Anal. R. Mauzelius 73, S. 77.
- Nr. 84. Rapakiwi, Eurajoki Station, das Laitilagebiet. Anal. Naima Sahlbom 17, S. 27.
- Nr. 85. Rapakiwi, Haraldsby, Saltvik, Aland. Anal. Naima Sahlbom 17, S. 28.
- Nr. 86. Grünschwarzer Rapakiwigranit, "Tirilit", Simola. Anal. H. Berghell 17, S. 24.
- Nr. 87. Granit, grobkörnig, "Onasgranit", Onas. Anal. Naima Sahlbom 17, S. 37.

### 8. Die postjotnischen Diabase.

Alle älteren Gesteine von Südfinnland, einschließlich die Rapakiwigesteine und die darauf abgelagerten jotnischen Sandsteine, werden von mächtigen Diabasgängen und -lagergängen durchdrungen. Diese sind von zwei wesentlich verschiedenen Typen vertreten: die Olivindiabase von Satakunta (29) mit braunviolettem Augit und viel Magnetit-Ilmenit, und die oft hypersthenaugitführenden Quarzdiabase der Westküste des Onega-Sees (72) und der Inseln Valamo u. a. im Laatokka-See. Die letzteren sind noch teilweise als horizontale, von ihrem Sandsteindach befreite Lagergänge aufgeschlossen, die Satakuntadiabase haben sich wahrscheinlich ursprünglich ebenso als Lagergänge ausgebreitet, jetzt aber sind von ihnen fast nur die vertikalen Spaltenausfüllungen von der Denudation erhalten geblieben. - In der Form von Gängen kommen sowohl Hypersthenaugitdiabase (79) wie auch Olivindiabase in verschiedenen Teilen des Landes vor. Alle diese Diabase sind strukturell schön ophitisch, mittelkörnig, chemisch besonders durch sehr niedrige mg-Werte ausgezeichnet; die Olivindiabase gehören zu der Gruppe der Plateaubasalte.

Einige Diabasgänge sind als Glas erstarrt, wie der Sortavalit in der Stadt Sortavala und der Wihtisit in Wihti.

In diesem Zusammenhange sind noch zwei Vorkommen von vulkanischen Necks auf Inseln der Seen Jänisjärvi in Karelien und Lappajärvi im südlichen Ostbothnien zu nennen (11). Sie sind dazitisch zusammengesetzt und haben eine aphanitische bis glasige Grundmasse.

# 9. Die Alkaligesteine von Nordfinnland.

Es gibt in Nordfinnland zwei Alkaligesteingebiete, in Kuusamo und in Kuolajärvi. Zum ersteren gehört die Bergkuppe Iivaara, bekannt als die Originalfundstelle des von Ramsax und Berghell zuerst beschriebenen Ijoliths (42 u. 16). In der Gegend von Vuorijärvi und Pyhäkuru in Kuolajärvi (23 a u. 69) finden sich einige kleine Vorkommen von Cancrinitsyenit und Nephelinporphyr; als Geschiebe

kommt auch Ijolith vor. Der umgebende Gneisgranit weist durch das Alkalimagma metasomatisch umgewandelte Varietäten, sog. Fenite, auf, und auch in einem kristallinen Kalkstein findet man charakteristische, in Finnland anderswo unbekannte Kontaktminerale, wie Alkalihornblende, Manganophyll, Olivin, Gehlenit, Perowskit, Ilmenit u. a., welche offenbar seine Entstehung der Kontaktwirkung der Alkali gesteine verdanken. Alle diese Vorkommen von Alkaligesteinen sind postarchäisch, aber näher ist ihr Alter unbekannt.

# D. Gesamtbild des Chemismus des Felsgerüstes von Finnland.

Sederholm hat die Durchschnittszusammensetzung des Gesteingerüstes von Finnland unter Berücksichtigung der Verbreitung der analysierten Gesteine berechnet (67) und ist zu dem folgenden Resultat gekommen (I). Zum Vergleich ist das Mittel der Analysen von Erstarrungsgesteinen nach Clarke und Washington zitiert (II).

	I	II
$SiO_2$	67,70	59,12
$TiO_2$	0,41	1,05
$\mathrm{Al_2O_8}$	14,69	15,34
$\mathrm{Fe_2O_3}$	1,27	3,08
FeO	3,14	3,80
MnO	0,04	0,12
MgO	1,69	3,49
CaO	3,40	5,08
$Na_2O$	3,07	3,84
$K_2O$	3,56	3,13
$P_2O_5$	0,11	0,30
$\mathrm{H_2O}$	0,79	1,15
CO <sub>2</sub> u. a.	0,13	0,40
	100,00	100,00

Harzose nach C. I. P. W.

Die Molekularwerte nach Niggli:

si	al	$_{ m fm}$	c	alk	k	mg	Magmentypus
287	36,5	26	15,5	22	0,49	41	granodioritisch.

Diese Mittelzusammensetzung ist auffallend viel azider oder mehr granitisch als das Mittel der existierenden Analysen der Erstarrungsgesteine (II). Wie Sedereolm hervorhebt, kommen seine Zahlen zweifellos der wirklichen Zusammensetzung der Erdkruste näher. In Finnland wie anderswo im Grundgebirge herrschen die aziden Tiefengesteine

weitgehend über die basischen.

Die Granitgneise von Ostfinnland und die Urgranite von Südwestfinnland repräsentieren wahrscheinlich ähnliche Intrusionsformen, nur ist das Granitgneisgebiet viel tiefer denudiert worden. Wie Mäkinen (37) hervorhob, kann man in Ostbothnien eine Art von Übergang zwischen den beiden Typen konstatieren: In Südwestfinnland und noch in Mittelostbothnien nehmen die suprakrustalen Schiefergesteinsmassen einen erheblichen Teil des Gesteingerüstes ein, und die Tiefengesteinmassen haben den Charakter von Antiklinalbatholithen. Aber nach Nordosten werden Schiefergesteinsmassen immer sporadischer, und die Erstarrungsgesteine gehen in gebänderte Granitgneise über. Die areale Verbreitung der ostfennoskandischen Granitgneise ist ungeheuer, wenn verglichen mit sogar den größten einheitlichen Tiefengesteinsmassen. Dieser Umstand kann nur so gedeutet werden, daß das Gesteingerüst hier schon vor den karelischen Faltungen so tief denudiert war, daß die Wurzeln der noch älteren Faltungen fast vollständig wegerodiert waren. Man kann den Gedanken nicht ablehnen, daß im Grundgebirge desto mehr Granite zum Vorschein kommen, je tiefer die Kruste abgetragen wird, und daß in einer gewissen Tiefe im archäischen Grundgebirge eine hauptsächlich aus granitischen oder granodioritischen Gesteinen bestehende Sphäre existiert. Diese Idee scheint vielleicht dem Gedankengange von H. Cloos u. a., nach dem sich die Batholithe überhaupt nicht "bis in die ewigen Teufen" fortsetzen, zu widersprechen. Doch brauchen auch die archäischen Granitgneismassen nicht bodenlos zu sein, obwohl sie ohne Zweifel sehr dick sind, und eben in ihren großen Dimensionen konnte man die Erklärung für den Umstand finden, daß basische Tiefengesteine nicht so verbreitet sind wie die azideren. Das häufige Auftreten der ersteren als Randfazien der Batholithe spricht jedoch dafür, daß die Dally'sche Auffassung vom Differentiationsgang weitgehend zutrifft.

In Fig. 5 sind die Molekularwerte für die zu den Schnitten III bis VIII gehörigen oben angeführten finnischen Gesteine graphisch dargestellt. Außerhalb dieser Schnitte kommen nur einige Tonderivate vor, wie der Phyllit von Tampere, zum Schnitt II, und die metasomatischen cordieritführenden Gesteine zum Schnitt I. In die übrigen Schnitte fallen die sicher sedimentogenen Gesteine außerhalb der Felder der magmagenen Gesteine. Die Analysenpunkte für die magmagenen Gesteine aus jedem Gebiet, wovon mehrere Analysen existieren, sind mit Geraden verbunden, um ihre provinzielle Zusammengehörigkeit anzudeuten.

Es zeigt sich nun recht auffallenderweise, daß die Verbindungslinien für diese provinziellen Gesteinsserien immer einen regelmäßigen

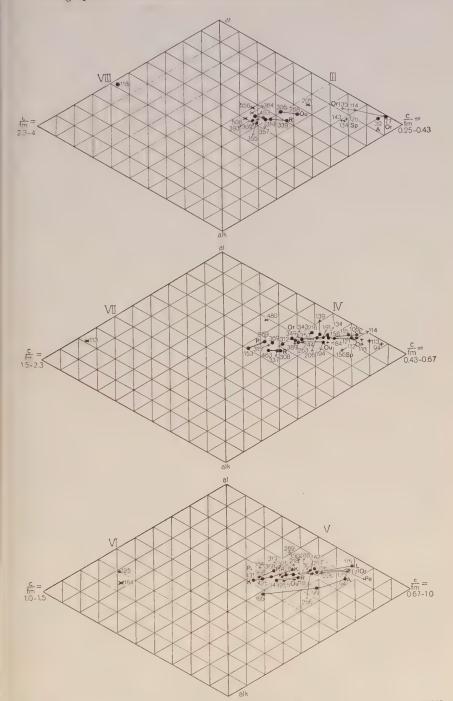


Fig. 5. Analysenpunkte von finnischen Gesteinen in den Schnitten III—VIII.

• = Tiefengesteine, += vulkanogane metamorphe Gesteine, ×= sedimentogene metamorphe Gesteine. (Vgl. den Text.)

Verlauf haben und sich oft beinahe linear nacheinander ordnen. In der Lage der Punkte und im Verlauf der Verbindungslinien zeigt sich die Eigenart jeder dieser engeren Gesteinsprovinzen. Sowohl die Tiefengesteine wie die vulkanogenen Gesteine aus jedem Gebiet stellen sich fast auf derselben Linie dar. Bei einer größeren Anzahl von Analysen würde man wohl mehr Divergenzen erwarten.

Von den einzelnen Gebieten gruppieren sich diejenigen des südfinnischen älteren Grundgebirges, wie von Orijärvi (bezeichnet Or) und Pellinge (Pe) praktisch zusammen. Die Gesteinsserie von Lavia (L) kommt diesen nahe, aber fällt nicht zusammen. Die Gesteinsserie von Oulainen (Ou) fängt in ihrem salischen Ende im Schnitt III mit den Granodioriten an und hält sich deutlich unterhalb der vorigen oder näher der alk-Ecke, wie schon der relative Alkalireichtum dieser aus den Analysen direkt hervorgeht. Eine Sonderstellung (im Schnitt 5) nehmen die Unakite (Helsinkite) aus Oulainen ein, welche auch in ihren k- und mg-Werten einen von der normalen Differentiationsserie abweichenden Charakter zeigen, so auch die Spilite (Sp, Schnitt III); beide kommen den Alkaligesteinen nahe.

Alle bisher gemachten Analysen von den Küstengraniten (K) fallen in Schnitt V und ordnen sich in einer Reihe, die in den Pyroxengraniten oberhalb des Gebietes der Urgranitgruppe zu laufen scheint. Die postkarelischen Granite (P) stellen sich den Küstengraniten nahe, während die Rapakiwigesteine (R) ein besonderes Gebiet in den Dreiecken einnehmen. Zum Vergleich sind auch die Werte für die nordfinnischen Alkaligesteine eingezeichnet (A).

Die Granitgneise sind noch zu wenig untersucht, um irgendwelche Regelmäßigkeiten in ihrem Chemismus zu verraten. Auch zeigt sich durch diese Zusammenstellung die Unvollständigkeit der Untersuchungen der anderen Gesteinserien deutlich. Die basischen Glieder der Rapakiwiserie kennt man sehr wenig, diejenigen der Küstengranitgruppe noch weniger. Von der Urgranitgruppe dagegen sind die basischen Glieder besser bekannt als die aziden und alkalireichen. In der Zukunft wird man zielbewußt die Differentiationsserien jeder Gruppe erforschen können.

### Literaturverzeichnis.

Abkürzungen: Bull. Finl. = Bulletin de la Commission géologique de Finlande. G. F. F. = Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar.

- Becke, F., Zur Facies-Klassifikation der metamorphen Gesteine. T. M. P. M. 1921, Bd. 35.
- 2. Borgström, L. H., Granitporphyr von Östersundom. Bull. Finl. 1907, Bd. 22.
- 3. -, Die Skapolithlagerstätte von Laurinkari. Bull. Finl. 1914, Bd. 41.
- Bowen, N. L., The Behavior of Inclusions in Igneous Magmas. The Journal of Geology 1922, Bd. XXX.
- 5. ESKOLA, PENTTI, On the Petrology of the Orijärvi Region in Southwestern Finland. Bull. Finl. 1914, Bd. 40.
- —, Om sambandet mellan kemisk och mineralogisk sammansättning hos Orijärvitraktens metamorfa bergarter. Bull. Finl. 1915, Bd. 44.
- —, Huvuddragen av Onega-Karelens geologi. Meddel. fr. geol. fören. i Helsingfors 1917.
- 8. u. Hackman, V., Laitakari, Aarne, Wilkman, W. W., Suomen kalkkikivi. Summary: Limestones in Finland. Geol. kom. geoteknillisiä tiedonantoja 1919, Nr. 21.
- 9. —, Om metasomatiska omvandlingar i silikatbergarter. Norsk geologisk tidskrift 1920, Bd. VI.
- 10. -, The Mineral Facies of Rocks. Norsk geologisk tidskrift 1920, Bd. VI.
- —, Volcanic Necks in Lake Jänisjärvi in Eastern Finland. Bull. Finl. 1921, Bd. 55.
- On the Petrology of Eastern Fennoscandia. I. The Mineral Development of Basic Rocks in the Karelian Formations. Fennia 1925, Bd. 45, Nr. 19.
- 13a. Frauenfelder, K. O. H., Der Grafit in Finnland, seine Entstehung und Verwertung. Suomen geologinen komissioni, geoteknillisiä julkaisuja 1924, Nr. 38.
- 13b. Frosterus, Benj., Erläuterung zum Kartenblatt C 2 Mikkeli (S:t Michel). Geologische Kommission 1902 und 1903. (Finnisch und schwedisch).
- 14. -, Bergbygnaden i sydöstra Finland. Bull. Finl. 1902, Bd. 13.
- 15. u. Wilkman, W. W., Erläuterung zum Kartenblatt D 3 Joensuu. Geologische Kommission 1920. (Finnisch und schwedisch.)
- 16a. Goldschmidt, V. M., Die Injektionsmetamorphose im Stavanger-Gebiete. Videnskapsselsk. Skr. I., math.-naturw. Kl., 1920, Nr. 10.
- 16b. HACKMAN, VICTOR, Neue Mitteilungen über das Ijolithmassiv in Kuusamo. Bull. Finl, 1900, Bd. 11.
- Die chemische Beschaffenheit von Eruptivgesteinen Finlands und der Halbinsel Kola im Lichte des neuen amerikanischen Systemes. Bull. Finl. 1905,
- 18. —, Erläuterung zu den Kartenblatten C 6 Rovaniemi, B 5 Tornio (Torneå), B 6 Ylitornio (Över-Torneå). Geologische Kommission 1914. (Finnisch und schwedisch.)
- —, Der gemischte Gang von Tuutijärvi im nördlichen Finnland. Bull. Finl. 1914, Bd. 39.
- 20. Über Camptonitgänge im mittleren Finnland. Bull. Finl. 1914, Bd. 42.

- 21. HACKMAN, VICTOR, Der Pyroxengranodiorit von Kakskerta bei Åbo und seine Modifikationen. Bull. Finl. 1923, Bd. 61.
- 22. —, Über einen Quarzsyenitporphyr von Saariselkä im finnischen Lappland. Bull. Finl. 1923, Bd. 63.
- 23a. —, Das Gebiet der Alkaligesteine von Kuolajärvi in Nordfinnland. Bull. Finl. 1925. Bd. 72.
- 23b. Hackman, V. u. Wilkman, W. W., Erläuterung zum Kartenblatt D 6 Kuolajärvi. Geologische Kommission 1926. (Finnisch und schwedisch.)
- HAUSEN, H., Undersökning af porphyrblock från sydvästra Finlands glaciala aflagringar. Bull. Finl. 1912, Bd. 31.
- 25. Holmquist, P. J., Typen und Nomenklatur der Adergneise. G. F. F. 1921.
- 26. LAITAKARI, AARNE, Le gisement de calcaire cristallin de Kirmoniemi à Korpo en Finlande. Bull. Finl. 1916, Bd. 46.
- 27. Einige Albitepidotgesteine von Südfinnland. Bull. Finl. 1918, Bd. 51.
- 28. —, Über die Petrographie und Mineralogie der Kalksteinlagerstätten von Parainen (Pargas) in Finnland. Bull. Finl. 1921, Bd. 54.
- 29. Über das jotnische Gebiet von Satakunta. Bull. Finl. 1925, Bd. 73.
- —, Die Graphitvorkommen von Finnland und ihre Entstehung. Suomen geol. kom. geoteknillisiä julkaisuja 1925, Nr. 40.
- 31. Mende, Fritz, Typengesteine kristalliner Diluvialgeschiebe aus Südfinnland und Åland. Zeitschr. f. Geschiebeforsch. 1925, Bd. 1, Heft 3.
- 32. Metzger, Adolf A. Th., Die jatulischen Bildungen von Suojärvi in Ostfinnland. Bull. Finl. 1924, Bd. 64.
- —, Die Kalksteinlagerstätten von Ruskeala in Ostfinnland. Bull. Finl. 1925, Bd. 74.
- 34. MÄKINEN, EERO, Die Granitpegmatite von Tammela in Finnland. Bull. Finl. 1913, Bd. 35.
- 35. -, Ytterligare om kontakten vid Naarajärvi i Lavia. G. F. F. 1914.
- —, Ein archäisches Konglomeratvorkommen bei Lavia in Finnland. G. F. F. 1915.
- 37. —, Översikt av de prekambriska bildningarna i mellersta Österbotten. Bull. Finl. 1916, Bd. 47.
- 38. —, Über die Alkalifeldspäte. G. F. F. 1917.
- 39. Niggli, P., Gesteins- und Mineralprovinzen. Band 1: Einführung. Berlin 1923.
- PALMUNEN, M. K., On the Ilmenite-Magnetite Olivinite of Susimäki. Fennia 1925, 45, Nr. 9.
- 41. RAMSAY, WILHELM, Om Hoglands geologiska byggnad. G. F. F. 1890.
- 42. u. Berghell, H., Das Gestein von Iiwaara in Finnland. G. F. F. 1891.
- u. Nyholm, E. T., Cancrinitsyenit und einige verwandte Gesteine aus Kuolajärvi. Bull. Finl. 1896, Bd. 1.
- 44. -, Geologins grunder, 2. Aufl. Helsingfors 1913.
- 45. Saxén, Martti, Über die Petrologie des Otravaaragebietes im östlichen Finnland. Bull. Finl. 1923, Bd. 65.
- 46. —, Om mangan-järnmalmfyndigheten i Vittinki. Referat: Das Eisen-Manganerzvorkommen von Vittinki. Fennia 1925, Bd. 45, Nr. 11.
- Sederholm, J. J., Studien über archäische Eruptivgesteine aus dem S. W.-Finnland, T. M. P. M. 1891.
- 48. -, Über die finnischen Rapakiwigesteine. T. M. P. M. 1891.

- 49. Sederholm, J. J., Om bärggrunden i Södra Finland. Fennia 1893, Bd. 8, Nr. 3.
- 50. —, Ueber einen metamorphosierten präcambrischen Quarzporphyr von Karvia in der Provinz Åbo. Bull. Finl. 1895, Bd. 2.
- —, Über eine archäische Sedimentformation im südwestlichen Finnland und ihre Bedeutung für die Erklärung der Entstehungsweise des Grundgebirges. Bull. Finl. 1899, Bd. 6.
- 52. —, Om granit och gneis, deras uppkomst, uppträdande och utbredning inom urberget i Fennoskandia. Bull. Finl. 1907, Bd. 23.
- 53. -, Les roches préquaternaires de la Fenno-Scandia. Bull. Finl. 1910, Bd. 24.
- 54. –, Einige Probleme der präkambrischen Geologie von Fennoskandia. Geol. Rundschau 1910.
- 55. Sederholm, J. J., Erläuterung zum Kartenblatt B 2 Tampere (Tammerfors). Geologische Kommission 1911. (Finnisch und schwedisch.)
- 56. -, Les roches prequaternaires de la Finlande. Bull. Finl. 1911, Bd. 28.
- Om Palingenesen i den sydfinska skärgården samt den finska urbergsindelningen. G. F. F. 1912.
- 58. -, Über die Entstehung der migmatitischen Gesteine. Geol. Rundschau 1913.
- –, Kontakten mellan de bottniska sedimenten och deras underlag vid Naarajärvi i Lavia. G. F. F. 1913.
- 60. —, De bottniska skiffrarnas undre kontakter. G. F. F. 1915.
- 61. Ladogium redivivum. G. F. F. 1915 u. 1916.
- 62. -, Über ptygmatische Faltungen. Neues Jahrb. 1916, B.-Bd. XXXVI.
- 63. Faltung und Metamorphose im Grundgebirge und in alpinen Gebieten. G. F. F. 1919.
- On Migmatites and Associated pre-Cambrian Rocks of Southwestern Finland.
   I. The Pellinge Region. Bull. Finl. 1923, Bd. 58.
- Archäikum (Urgebirge, älteres Präkambrium) und Proterozoikum (Archäozoikum, Algonkium), in W. Salomons "Grundzüge der Geologie" 1924, Bd. II.
- 66. Granit-gneisproblemen i Åbo-Ålands skärgård. G. F. F. 1924.
- The Average Composition of the Earth's Crust in Finland. Bull. Finl. 1925, Bd. 70.
- –, Indelningen av de fennoskandiska graniterna och en urbergsdiskordans i skärgården. G. F. F. 1925.
- Sundell, I. G., On the Cancrinite-Syenite from Kuolajärvi and a Related Dike rock. Bull. Finl. 1905, Bd. 16.
- 70. Tammerann, A., Über die Petrographie des Grubenfeldes von Sillböle bei Helsinki (Helsingfors). Fennia 1925, Bd. 45, Nr. 10.
- TRÜSTEDT, OTTO, Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. Bull. Finl. 1907, Bd. 19.
- Wahl, Walter, Beiträge zur Geologie der Präkambrischen Bildungen im Gouvernement Olonez II. Die Gesteine der Westküste des Onega-Sees. Fennia 1908, Bd. 24, Nr. 3.
- 73. —, Die Gesteine des Wiborger Rapakiwigebietes. Fennia 1925, Bd. 45, Nr. 20.
- 74. Wilkman, W. W., Kaleviska bottenbildningar vid Mölönjärvi. Bull. Finl. 1915, Bd. 43.
- 75. —, Om en prekalevisk kvartsitformation i norra delen af Kuopio socken. Bull. Finl. 1916, Bd. 49.

- 76. WILKMAN, W. W., Erläuterung zum Kartenblatt D 4 Nurmes. Geologische Kommission 1921. (Finnisch und schwedisch.)
- 77. Kuopion seudun kivilajit. Geol. kom. geotekn. tied. 1923, Nr. 36. Dies. schwedisch: Kuopiotraktens bergarter. Geol. kom. geotekn. meddel. 1925, Nr. 36.
- 78. —, Tohmajärvikonglomeratet och dess förhållande till kaleviska skifferformationen. Bull. Finl. 1923, Bd. 62.
- 79. -, Om diabasgångar i mellersta Finland. Bull. Finl. 1924, Bd. 71.
- 80. VÄYRYNEN, HEIKKI, Petrologische Untersuchungen der granito-dioritischen Gesteine Süd-Ostbothniens. Bull. Finl. 1923, Bd. 57.
- 81. –, Die geologischen Verhältnisse eines Vorkommens von Kaolin im finnischen Grundgebirge. G. F. F. 1924.

# 3. Kristallographie.

# Die Drehkristallmethode.

Von

### E. Schiebold,

Leipzig.

Mit 57 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel.

### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	115
Das Wesen der Methode	118
I. Beschreibung der experimentellen Anordnungen	121
A. Allgemeines	121
B. Anordnungen mit photographischer Registrierung der Interferenzen .	122
1. Verfahren mit feststehender photographischer Platte (bzw. Film).	122
2. Anordnungen mit gleichzeitiger Bewegung von Kristall und photo-	
graphischer Platte bzw. Film	140
3. Kombination von feststehender photographischer Platte (bzw. Film)	
mit bewegter photographischer Platte (bzw. Film)	146
C. Anordnungen mit ionometrischer Registrierung der Interferenzstrahlen	149
1. Die Bragg'sche Spektrometermethode und ihre neueren Variationen	149
II. Allgemeine Grundlagen der Auswertung von Drehkristallphotogrammen .	151
A. Allgemeines	151
B. Raumgitter und Polargitter, speziell reziprokes Gitter	152
1. Raumgitter	152
2. Polargitter und reziprokes Gitter	154
C. Geometrische Optik der Röntgenstrahlen im Kristallgitter	161
1. Raumgitter und Röntgenstrahlen	161
2. Reziprokes Gitter und Röntgenstrahlen	162
3. Geometrische Deutung der Interferenzbedingungen	167
D. Physikalische Optik der Röntgenstrahlen im Kristallgitter	175
1. Theorien der Interferenz im Raumgitter	175
2. Über die quantitative Intensitätsmessung der reflektierten Strahlen	183
Fortschritte der Mineralogie. Band 11.	

	Seite
III. Geometrische Verhältnisse der Drehkristallphotogramme	190
A. Allgemeine Beziehungen	190
1. Koordinatensystem im Raum	190
2. Koordinatensysteme auf der Polkugel	192
B. Spezielle Beziehungen bei den einzelnen Anordnungen	197
1. Anordnung mit feststehender photographischer Platte	197
2. Anordnung mit feststehendem photographischen Film	204
3. Anordnung mit brehung der photographischen Platte nach H. See-	204
	208
MANN	
4. Anordnung mit Drehung des photographischen Films	215
5. Anordnung mit Verschiebung des photographischen Films parallel	240
zur Drehachse	218
6. Anordnungen mit Verschiebung der photographischen Platte parallel	
und senkrecht zur Drehachse	221
C. Über die quantitative Vermessung der Koordinaten der Interferenz-	
linien	221
1. Allgemeines	221
2. Fehlerquellen bei der Vermessung der Linien	222
IV. Die Verwendung der Drehkristallphotogramme zur Strukturbestimmung von	
Kristallen	238
A. Allgemeine Grundaufgaben der Strukturbestimmung	238
1. Abbildungen des Drehkristallphotogrammes auf die Ebenen des	400
	990
reziproken Gitters	238
2. Bestimmung der primitiven Translationen von Raumgittergeraden	0.44
und der kleinsten Abstände paralleler Netzebenen	241
3. Ermittlung von Netzebenenwinkeln (Röntgengoniometrie)	246
4. Indizesbestimmung	250
B. Spezielle Anwendungen	255
1. Bestimmung eines (primitiven) Elementarkörpers	255
2. Bestimmung der Translationsgruppe	257
3. Bestimmung der Raumgruppe	259
4. Bestimmung von Schwerpunktslagen der Atome in der Elementar-	
zelle	262
V. Die Verwendung der Drehkristallphotogramme zur Orientierungsbestimmung	
von Kristallen	267
1. Kristallorientierung bei bekannter Kristallstruktur	267
0. 17(-4.11. ). (* 1.1. )	268
VI. Beziehungen der Drehkristallphotogramme zu den Faserdiagrammen	269
A. Allgemeines über Faser- und Blättchenstrukturen	269
1. Faserstruktur	269
2. Blättchen-(Schuppen-)Struktur	270
B. Faser- und Blatterdiagramme	270
1. Allgemeines	270
2. Bestimmung der Faserstruktur aus vollständigen Faserdiagrammen	272
Schluß	273
Titanatanana 11 1	~

### Einleitung.

Die fundamentale Entdeckung der Interferenz der Röntgenstrahlen im Raumgitter der Kristalle durch M. v. Laue, W. Friedrich und P. Knipping (1912) (1) ist der Ausgangspunkt für eine ungeahnte Bereicherung unserer Kenntnisse vom Aufbau der Materie geworden, die in der modernen Feinbaulehre (Leptonologie) ihre zusammenfassende Darstellung finden. Die Röntgenstrahlen sind in den letzten Jahren zu einem der mächtigsten Hilfsmittel der modernen Naturforschung entwickelt worden, das sich fast von Tag zu Tag neue Anwendungsgebiete erobert.

Besonders fruchtbringend wurde die Röntgenstrahlenforschung bei der Untersuchung des Aufbaues der festen Materie, deren idealen Typus der Kristall bildet. Die Kenntnis des Gitterbaues der Kristalle bringt uns einem Hauptziel der modernen Kristallforschung näher, die Eigenschaften der Kristalle aus der Beschaffenheit und Gruppierung der Atome und Elektronen und ihrem Kräftefeld abzuleiten.

Die Bestimmung der Kristallstruktur ist daher von äußerster Wichtigkeit, und es ist das Ziel der einschlägigen Forschung, die Methodik der Experimentaluntersuchung so auszugestalten, daß die Ergebnisse den höchsten Grad von Sicherheit und Vollständigkeit gewährleisten, um eine zuverlässige Grundlage für weitere Untersuchungen zu bilden.

Die vollständige Strukturbestimmung eines Kristalles erfordert 1. die Kenntnis der Kantenlängen und Winkel eines (primitiven) Elementarkörpers (Elementarzelle), 2. die Bestimmung der Raumgruppe, 3. die Kenntnis der Zahl der Moleküle in der betrachteten Zelle, 4. die Festlegung der Schwerpunktslagen der Atome (Basisgruppe) in der Elementarzelle, 5. den Nachweis, daß die bestimmte Struktur die einzig mögliche mit den Röntgendiagrammen verträgliche ist und mit den sonstigen kristallographischen Tatsachen im Einklang steht. Wegen der unvermeidlichen Fehlerquellen ist es klar, daß das Ergebnis um so eindeutiger wird, je reichhaltiger das Beobachtungsmaterial ist.

Die Aufgabe der Strukturuntersuchung verlangt sowohl exakte geometrische Vermessungen als Intensitätsmessungen einer großen Zahl von Interferenzen. Ein ideales Verfahren der Strukturbestimmung müßte so beschaffen sein, daß mit der gleichen Apparatur beide Messungsreihen mit ausreichender Genauigkeit und Zuverlässigkeit erhalten werden, und daß ihre Auswertung möglichst einfach und schematisch in einem Minimum von Zeit erfolgen kann.

Leider existiert ein solches Universalverfahren bisher nicht.

Das Laue-Verfahren (2) bietet zwar den Vorteil, daß mit einer Aufnahme eine große Zahl von Interferenzen in leicht meßbarer Weise auftritt, und daß sich die Symmetrie des Kristallgitters mit einem Schlage offenbart. Dafür muß man den Nachteil mit in Kauf nehmen, daß wegen der Verwendung des kontinuierlichen Primärstrahlspektrums die Netzebenenabstände nicht absolut gefunden werden. Dadurch wird die Bestimmung der Elementarzelle und Raumgruppe sehr umständlich und zeitraubend, so daß das Verfahren hierfür nicht mehr ernstlich in Frage kommt. Wenn es sich aber um die Festlegung von Strukturparametern handelt, ist eine Prüfung mit der Laue-Methode sehr zweckmäßig und ergibt sehr genaue Parameterwerte (3, 4).

Von den monochromatischen Verfahren ist das bekannteste die Pulvermethode von Debye-Scherrer (5) und Hull (6). Sie ist bisher in ursprünglicher Form, als auch in ihrer Abänderung durch Seemann-Bohlin (7, 8) und Bragg (9), zur Strukturbestimmung verwendet worden und stellt das einzige Verfahren dar, das auch bei solchen Stoffen brauchbar ist, die nicht in Form größerer Kristalle, sondern nur mikro- oder kryptokristallin untersucht werden können (10). Das Verfahren ist jedoch hinsichtlich seiner Sicherheit in der Zuordnung der Interferenzen sehr beschränkt und versagt meist bei niedrig symmetrischen Stoffen, die ja die Mehrzahl der kristallisierten Substanzen bilden (11).

Dadurch, daß der Kristall nur die in sein Gitter passenden Wellenlängen aussiebt, ist bei monochromatischer Primärstrahlung und einer beliebigen festen Lage des Primärstrahles zum Kristallgitter im allgemeinen keine Interferenz zu erwarten (21). Erst durch eine Relativbewegung von Kristall und Primärstrahl, deren einfachste Form die Drehung um eine feste Achse ist, kommt in passender Lage eine Interferenz zustande.

Beim Bragg'schen Verfahren wird eine kristallographisch orientierte Kristallplatte durch den Reflexionsbereich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit hindurchgedreht und außer der Lage des Kristalles und des reflektierten Strahles seine Intensität mit einer Ionisationskammer direkt gemessen. Das Bragg'sche Verfahren ist sowohl hinsichtlich der geometrischen, wie der Intensitätsmessungen einer großen Zuverlässigkeit und Genauigkeit fähig und hat in den geübten Händen von W. H. und W. L. Bragg (12, 51) eine große Fülle wichtiger Strukturbestimmungen ergeben. Es sprechen jedoch verschiedene Gründe gegen seine alleinige Verwendung. Abgesehen von der Schwierigkeit einwandfreier Ionisationsmessungen und sonstigen Fehlerquellen hat das Verfahren den Nachteil, daß eine Netzebene nach der anderen untersucht werden muß, wobei für jede Ordnung mindestens 10 Ablesungen nötig sind (13), so daß die Erzielung der notwendigen zahlreichen Meßdaten sehr zeitraubend wird. Hierzu kommt, daß die Untersuchung von Flächen allgemeinster Lage. welche für die Strukturbestimmung von besonderer Wichtigkeit sind, bei dem ursprünglichen Verfahren wegen der Herstellung der orientierten Schliffe sehr umständlich ist.

Beim Drehkristallverfahren wird der Kristall dagegen kontinuierlich um eine Achse gedreht oder hin- und hergeschwenkt, und die Reflexe werden auf einer photographischen Platte (H. Seemann (14), E. Schiebold (15) bzw. einem Film, M. Polanyi (17)) aufgefangen. Dadurch werden auch die zur Drehachse schräg liegenden Interferenzen (Nebenspektren) registriert, und man erhält mit einer Aufnahme eine sehr große Zahl verschiedener Interferenzen (z. B. 48 bei Oxalsäure, Drehung um [001]) (19), ähnlich wie im Laue-Diagramm. Da die Wellenlänge jetzt bekannt ist, lassen sich die Netzebenenabstände absolut messen und die Intensitäten aus der Schwärzung der Interferenzlinien feststellen.

Das Verfahren ist einer großen Präzision fähig und wird wegen seiner Übersichtlichkeit und Einfachheit der Auswertung in immer steigendem Maße zur Strukturbestimmung verwendet (11). Ein besonderer Vorzug des Verfahrens liegt in der Möglichkeit, außer den Netzebenenabständen aus dem Diagramm auf direktem Wege die primitiven Translationen des Gitters unabhängig zu messen (M. Polanyi (17)). Durch neuere Variationen ist eine völlig eindeutige Bestimmung der Winkel und Längen sowie der Netzebenen und Zonenindizes des Kristallraumgitters und eine direkte Goniometrierung der Kristalle mit Röntgenstrahlen durchführbar<sup>1</sup>).

Es dürfte daher, einem Wunsche der Schriftleitung entsprechend, nicht unangebracht sein, über die Drehkristallmethode und ihre Verwendbarkeit zur Strukturbestimmung der Kristalle näher zu berichten.

Dabei wurde besonderer Wert auf eine möglichst einheitliche Darstellung der einzelnen Variationen des Verfahrens und eine kritische Prüfung seiner Leistungsfähigkeit gelegt. Gleichzeitig wurde die Absicht verfolgt, die vom Verfasser entwickelten Methoden, welche bisher nur in vorläufiger Form publiziert worden sind (15, 60), möglichst eingehend darzustellen, wodurch der Artikel zwar mehr den Charakter einer Monographie als eines Berichtes annimmt und naturgemäß eine gewisse subjektive Färbung trägt, dafür aber für die praktische Anwendung der Methode geeigneter wird<sup>2</sup>). Auf eine ganz vollständige Darstellung aller Einzelheiten und speziellen mehr belanglosen Ände-

Über die historische Entwicklung der Drehkristallmethode vgl. M. Polanyi,
 E. Schiebold und K. Weissenberg (20).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Der Verfasser glaubt um so mehr dazu berechtigt zu sein, als die Methodik von M. Polanyi, H. Mark und K. Weissenberg in einer großen Zahl von Publikationen ausführlich erörtert worden ist (vgl. z. B. 19, 38, 39). Insbesondere sei hier auf die ausgezeichnete Darstellung in dem während des Druckes dieses Berichts erschienenen Buche von H. Mark hingewiesen (100).

rungen der Methodik habe ich verzichtet, auch macht die im Schluß angegebene Literaturzusammenstellung keinen Anspruch auf lücken-

lose Vollständigkeit 1).

Zur Einführung in die physikalischen Grundlagen der Röntgenuntersuchung der Kristalle sei besonders auf die diesbezüglichen Artikel von M. v. Laue (21) und R. Gross (22) in dieser Zeitschrift verwiesen. Bezüglich mancher Einzelheiten der Drehkristallmethode und der Auswertung der Diagramme, welche besonders beim praktischen Gebrauch wichtig sind, sei auf die im Druck befindliche ausführliche Schrift des Verfassers: "Über die Strukturbestimmung der kristallinen Materie mit Hilfe der Laue- und der Drehkristallmethode mit besonderer Berücksichtigung der Feldspatgruppe" (26) hingewiesen.

### Das Wesen der Methode.

Das Wesen der Drehkristallmethode läßt sich in verschiedener Weise darstellen, je nachdem man das Raumgitter in ebene Gitter (Netzebenen) unterteilt (Bragg) oder es als eine Gesamtheit linearer Gitter auffaßt (Laue). Im ersteren Falle kommt das Drehkristallphotogramm dadurch zustande, daß durch Drehen des Kristalles im monochromatischen Röntgenlicht die Mehrzahl seiner Netzebenen nacheinander zur Reflexion gelangen und Reflexpunkte auf der dahinter stehenden photographischen Platte (bzw. Film) erzeugen, deren Lage außer von dem Glanzwinkel (a) noch von der Neigung der Netzebene ( $\varrho$ ) zur Drehachse abhängt.

An Hand der Fig. 1 möge dies für den Fall, daß der Primärstrahl senkrecht zur Drehachse steht, näher erläutert werden (15): Ein monochromatisches Primärstrahlbündel P. St. tällt von links auf den Kristall, der im Mittelpunkt einer Kugel gedacht ist. Eine beliebige Netzebene des Kristalles ( $F_3$ ) (schraffiert) gelangt bei der Drehung des Kristalles um die zum Primärstrahl senkrechte Achse (D. A.) in solche Stellungen, daß ihre Normalen  $N_0$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  usw. einen Kreiskegel bilden mit dem Öffnungswinkel 2  $\varrho$ . In bestimmten Lagen tritt selektive Reflexion ein, jedesmal wenn der Glanzwinkel ( $\alpha$ ) zur Wellenlänge ( $\lambda$ ) und zum Netzebenenabstand (d) in dem durch die Bragg'sche Formel:  $n\lambda = 2d \sin \alpha$  gegebenen Verhältnis steht. Es

<sup>1)</sup> Bei der Anfertigung der Textfiguren und dem Lesen der Korrekturen wurde der Verfasser durch den Assistenten des Mineralogischen Instituts Herrn Dr. H. Hentschel, sowie durch Herrn cand. phil. F. Kästner in freundlicher Weise unterstützt, wofür beiden Herren auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die Fig. 10 u. 11 sind dem oben zitierten Buche von H. Mark entnommen. Für die Überlassung der Druckstöcke ist der Verfasser Herrn Dr. Mark, sowie dem Verlag Joh. Ambr. Barth, Leipzig zu Dank verpflichtet.

gibt im allgemeinen 4 solche Lagen, z. B.  $N_3$ ,  $N'_3$ ,  $N_3$ ,  $N_3$ , in denen die Reflexion unter gleichem Glanzwinkel auftritt. Die reflektierten Strahlen stechen auf der photographischen Platte, die senkrecht zum Primärstrahl stehen möge, in 4 Punkten:  $S_3$ ,  $S_3$ ,  $S_3$ ,  $S_3$ , ein. Bei voller Drehung des Kristalles um  $360^{\circ}$  entsteht auf diese Weise ein Beugungsmuster, das 2 Symmetrielinien parallel und senkrecht zur Drehachse aufweist. Neben den im allgemeinen vierzählig auftretenden Reflexpunkten finden sich im Photogramm auch solche, die nur zweimal vertreten sind. Sie kommen auf folgende Weise zustande: 1. Wenn die reflektierende Gitterebene (hkl) in der Zone [uvw] der Drehachse liegt, (hu + kv + lw = 0), entartet ihr Normalenkegel (Öffnungswinkel 180°) in den Äquator der Kugel.

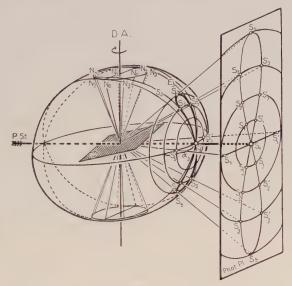


Fig. 1.

Entstehung von Haupt- und Nebenspektren bei der Drehung eines Kristalles im monochromatischen Röntgenlicht. (Primärstrahl und photographische Platte senkrecht zur Drehachse.)

Demgemäß entstehen nur zwei Reflexe  $S_5$  und  $S_5'$  auf der photographischen Platte, in symmetrischer Lage zur Drehachse (Hauptspektren). 2. Wenn die reflektierende Gitterebene zufällig so zur Drehachse geneigt ist, daß die Reflexion gerade in der Lage eintritt, wo ihre Normale in der durch Primärstrahl und Drehachse gelegten Ebene (Einfallsebene) liegt, wie z. B.  $N_4$  und  $N_4'$ , so entstehen wiederum nur zwei Reflexe  $S_4$  und  $S_4'$  auf der photographischen Platte, die symmetrisch zum Kugeläquator liegen (15 a, 38). In den Lagen der Normalen, wie, z. B.  $N_0$  und  $N_0'$ , wo sie in der zum Primärstrahl senk-

rechten Ebene liegen, tritt überhaupt keine Reflexion ein, da hierbei

der Glanzwinkel verschwindet 1).

Die Reflexion kann natürlich auch an ein und derselben Netzebene in mehreren Ordnungen unter wechselnden Glanzwinkeln erfolgen. So stellen z. B.  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  und  $S_4$  in Fig. 1 solche zusammengehörige Spektren dar. Verbindet man sie durch einen kontinuierlichen Linienzug, so entstehen Lemniskaten ähnliche Kurven 4. Ordnung (in Form einer 8), die in Nähe des Primärfleckes angenähert geradlinig verlaufen. (Bezüglich ihrer Herleitung vgl. S. 174 und (60, 48)).

Faßt man dagegen das Raumgitter als eine Gesamtheit von linearen Gittern parallel zur Drehachse [uvw] auf, die bei der Drehung

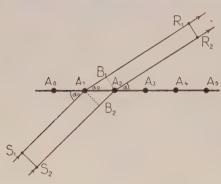


Fig. 2.

Entstehung von Interferenzen am linearen Gitter bei schrägem Einfall der Primärstrahlen zur Gitterachse (nach M. v. Laue).

ihren Winkel zum Primärstrahl nicht ändern (M. Polanyi (17), P. P. EWALD (11)), so gibt jede einzelne Gittergerade eine beschränkte Zahl von Interferenzen. deren Richtung durch die Bedingung bestimmt ist, daß der Gangunterschied zwischen je zwei unter den einfallenden Strahlen, S<sub>1</sub> A<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> A<sub>2</sub> in Fig. 2, die benachbarte Atome A. und A2 (Abstand T) der Gitterlinie treffen, mit den von den Atomen ausgehenden Strahlen ein ganzes Vielfache (h) der Wellenlänge (1) beträgt, also

 $h\lambda = T(\cos \alpha_0 - \cos \alpha)$  (M. v. Laue 21).

Hierbei muß h eine beliebige ganze (±) Zahl sein, wenn die

¹) Wir erhalten nach dem Vorstehenden bei Bestrahlung des Kristalles mit monochromatischem Röntgenlicht und Verwendung einer spaltförmigen Blende ein Diagramm mit Spektrallinien in bestimmter Verteilung. Bei Benutzung der K-Strahlung ohne Filter treten 2 Spektrallinien (Dubletts) dicht nebeneinander auf, entsprechend der Reflexion mit der K $\alpha$ - und K $\beta$ -Wellenlänge. Die K $\alpha$ - und K $\beta$ -Reflexe kontrollieren sich durch Übereinstimmung der berechneten Röntgenperioden infolge der konstanten Differenz  $\lambda$ K $\alpha$ — $\lambda$ K $\beta$ = $\Delta\lambda$  gegenseitig.

Es ist vorteilhaft, dichromatische Strahlung zu verwenden, weil die dicht nebeneinanderliegenden zusammengehörigen Spektrallinien, vgl. z. B. die Fig. 24, sich hierdurch von schwervermeidlichen Lauereflexen des kontinuierlichen Spektrums, welches neben dem Linienspektrum bei höheren Spannungen auftritt, unterscheiden. Während bei Benutzung einer Spaltblende die strichförmigen Laue-Reflexe unter Voraussetzung guter Kristallausbildung stets einfach sind und im allgemeinen schräg zur Drehachse im Photogramm liegen, zeichnen sich die selektiven Spektrallinien bei der Anordnung mit feststehender photographischer Platte durch eine Stellung sehr nahe parallel zur Drehachse aus (vgl. Fig. 24).

Richtung AR ein Interferenzmaximum ist. Da die Atome nach allen Seiten Kugelwellen aussenden, bilden alle zusammengehörigen Interferenzstrahlen gleicher Ordnungszahl je einen Kreiskegel ( $\alpha = \text{konst.}$ ) 1) mit dem Öffnungswinkel (2 a). Die Schnittkurven dieser Kreiskegel mit dem koaxialen Film (bzw. der photographischen Platte) parallel zur Gitterlinie sind gerade Linien (Schichtlinien bzw. Hyperbeln, vgl. S. 168).

In Wirklichkeit ist die Zerlegung des Raumgitters stets zugleich in drei lineare nicht komplanare Gitter möglich. Dadurch treten nach den Laue'schen Grundformeln (vgl. S. 161) noch zwei Interferenzbedingungen entsprechend den beiden weiteren Gitterrichtungen hinzu (11), welche nur bei ganz bestimmten Stellungen des Kristallgitters zum Primärstrahl erfüllt sind, im Gegensatz zur erstgenannten Bedingung. Die kontinuierlich belegten Schichtlinien des fiktiven linearen Gitters lösen sich deshalb in diskrete Interferenzen auf. Umgekehrt ist es natürlich notwendig, den Kristall gegen den Primärstrahl zu drehen, da sonst im allgemeinen nicht alle drei Interferenzbedingungen zugleich erfüllt sind (21).

Denkt man sich die Schichtlinien kontinuierlich belegt, so ist es evident, daß sich aus ihren Abständen (vgl. Fig. 23, 26) bzw. aus den halben Öffnungswinkeln ( $\varrho_R$ ) die Verhältnisse  $\left(\frac{h \lambda}{T}\right)$ , und damit bei bekanntem ( $\lambda$ ) die Identitätsperiode (T) in Richtung der Drehachse (Zone [uvw]) finden lassen (vgl. M. v. Laue (21), M. Polanyi (17), sowie S. 241).

### I. Beschreibung der experimentellen Anordnungen.

# A. Allgemeines.

Die Drehkristallverfahren werden fast ausschließlich unter Verwendung von monochromatischer bzw. dichromatischer Röntgenstrahlung (K-Strahlung der Elemente, besonders von Pd, Mo, Cu, Fe) ausgeübt²). Wir beschränken uns hier auf die monochromatischen Drehkristallverfahren mit konstanter Wellenlänge ( $\lambda$ )³). Die bestehenden experimentellen Verfahren werden in solche mit photo-

<sup>1)</sup>  $\alpha_0$  und  $\alpha$  entsprechen hier  $\mu_0$  und  $\mu$  nach der Bezeichnung von M. Polanyi u. Weissenberg (38), vom Verfasser später mit  $\varrho_8$  und  $\varrho_R$  bezeichnet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Über die monochromatische Strahlung der Elemente vgl. den Artikel von R. Gross (22), sowie H. Mark (100).

<sup>3)</sup> Die Verwendung polychromatischer Primärstrahlung ergibt nichts prinzipiell Neues, verschlechtert im Gegenteil die Leichtigkeit der Auswertung, da sich jetzt an Stelle einer monochromatischen Spektrallinie im Bildpunkt ein ganzes Spektrum abbildet und ein kompliziertes Beugungsphotogramm entsteht. Ein Drehkristallverfahren ähnlicher Art ist von Canac beschrieben worden (24).

graphischer Registrierung (Platte bzw. Film) und in Methoden mit ionometrischer Beobachtung der Spektren eingeteilt (Bragg) 1). Die Verfahren der ersten Art unterscheiden sich prinzipiell weiter dadurch, daß die photographische Platte bzw. der Film gegenüber dem primären Röntgenstrahl bei der Kristalldrehung entweder fest bleibt (Schiebold, Polanyi) oder mitbewegt wird (Seemann, Weissen-BERG). Ein grundlegender Unterschied zwischen der Anwendung einer photographischen Platte oder eines koaxialen Films besteht nicht, ebenso ist es mehr nebensächlicher Art. ob die Drehung um volle 360° (POLANYI) oder nur um kleine Winkel in hin- und hergehender Pendelbewegung geschieht (Schiebold). Auch der Neigungswinkel, unter welchem der Primärstrahl die Drehachse trifft, spielt keine ausschlaggebende Rolle, wie im Folgenden gezeigt wird (S. 138). Die experimentellen Verfahren von Schiebold und Polanyi sind aus diesen Gründen miteinander enger verwandt als mit der Seemann'schen und Weissen-BERG'schen Anordnung, sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art der Auswertung.

Schließlich seien noch die Kombinationen von feststehender und mitbewegter Platte bzw. Film erwähnt, die als eine naheliegende Verbesserung der Methodik im Sinne einer Röntgengoniometrie der Kristalle von W. P. Davey (25) und E. Schiebold (26)

vorgeschlagen worden sind.

# B. Anordnungen mit photographischer Registrierung der Interferenzen.

- 1. Verfahren mit feststehender photographischer Platte (bzw. Film).
- a) Anordnungen zum Hin- und Herschwenken des Kristalls.
  - α) Ältere Apparaturen.

1. Apparatur von M. de Broglie. Die Apparaturen, bei denen die photographische Platte gegenüber dem Primärstrahl während der Drehung des Kristalles feststeht, gehen im Prinzip auf de Broglie (1913) zurück (29). In seinem Buch (30) ist eine spätere Ausführung (1922) seiner Apparatur wiedergegeben, die wie eine abgeänderte Drehbank aussieht. Die Röntgenstrahlen fallen von rechts her durch eine Blende auf die Kristallplatte, die sich in einem drehbaren Kristall-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Das Bragg'sche Verfahren eignet sich hauptsächlich zur Untersuchung der Spektren in der Zone der Drehachse, schräg liegende Spektren sind anscheinend wegen der Schwierigkeit der experimentellen Anordnung, nach welcher die Ionisationskammer auf jeden beliebigen Punkt einer Kugeloberfläche einstellbar sein müßte, bisher noch nicht für die Kristallstrukturbestimmung zur Verwendung gelangt.

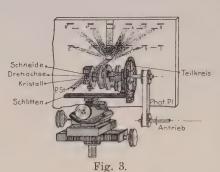
halter befindet, welcher auf dem Support montiert ist. Die photographische Platte ist hinter dem Kristall im Plattenhalter auf dem Reitstock befestigt. Die Drehung des Kristalles besorgt ein Uhrwerk. Mit der Apparatur sind sehr große Abstände zwischen Kristall und photographischer Platte und somit eine hohe Dispersion möglich. Zur Strukturbestimmung ist sie, soviel bekannt, ist nicht verwendet worden.

- 2. Apparatur von M. Siegbahn u. E. Friman. Eine von M. Siegbahn u. E. Friman (1916) (31) nach denselben Prinzipien gebaute Drehkristallapparatur wurde für spektroskopische Zwecke beschrieben. Die große Kristallplatte ist auf einem Uhrwerk (abgeänderter Spiegelheliostat) montiert. Durch zwei Spalte werden die einfallenden Primärstrahlen abgeblendet. Die Kassette steht senkrecht zum Primärstrahl. Die Apparatur ist durch sehr feine Einstellung der Spalte einer erheblichen Präzision fähig, jedoch auf Kosten der Lichtstärke, so daß sie ebenfalls für die eigentlichen Zwecke der Strukturuntersuchung nicht benutzt worden ist.
- 3. Apparatur von E. Schiebold. Eine Drehkristallapparatur, die die Einfachheit der de Broglie'schen Anordnung mit den Vorteilen der Seemann'schen Schneidenmethode vereinigt (vgl. S. 131), wurde in den Jahren 1919—1922 vom Verfasser konstruiert und im Leipziger Mineralogischen Institut benutzt (15). Im Folgenden sind zwei Anordnungen für auffallendes (Bragg-Fall) und durchfallendes Röntgenlicht (Laue-Fall) kurz beschrieben, wobei der Kristall in Form einer orientierten Platte verwendet wird 1).

Zur Aufnahme im auffallenden Licht, d. i. bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlen auf die Kristallplatte zu Beginn der Drehung, wurde die in Fig. 3 schematisch gezeichnete Apparatur, die auf ein kleines einkreisiges Goniometer aufmontiert war, verwendet. Das durch einen mäßig engen Spalt ausgeblendete Primärstrahlbündel P. St. trifft den Kristall, welcher auf einer Objektplatte befestigt ist und mit Feinverstellung der Platinschneide beliebig genähert werden kann. Letztere ist in ein Bleiblech eingesetzt, so, daß ihre Kante ein für allemal möglichst genau in der Mitte der Drehachse liegt.

<sup>1)</sup> Ein gewisser theoretischer Unterschied besteht nach P. P. EWALD (62) darin, daß in einem Fall alle Strahlen vom Rande aus ins Innere des als ideal vorausgesetzten Kristalles dringen und erst nach Durchgang durch den Kristall registriert werden (Laue-Fall, Methode des durchfallenden Röntgenlichts), im anderen Fall treten auch auf der Vorderseite der Kristallplatte (d. i. die vom Primärstrahl direkt getroffene Seite) Interferenzstrahlen aus, unter welchen sich der an der zur Kristalloberfläche parallelen Netzebene gespiegelte Strahl befindet (Bragg-Fall, Methode des auffallenden Röntgenlichts). Nach der Theorie von Ewald sollte im letzteren Falle eine doppelt so große Intensität der reflektierten Strahlen entstehen, als im ersten Fall. Nach Bragg, James und Bosanquet (68) sollten sich die maximalen Intensitäten des an der gleichen Netzebene erzeugten Strahles bei einem Mosaikkristall in den beiden Fällen Bragg-Fall: Laue-Fall = 1/2 e:1 = 1,359:1 verhalten.

Sowohl der Schlitten wie die Schneide befinden sich auf einer geteilten Kreisscheibe, die mittels eines Antriebes mit Schneckengewinde kontinuierlich gedreht werden kann. Die Drehachse selbst ist auf einer Fuess'schen Zentriervorrichtung montiert, um die Lage des Kristalls zum Primärstrahl einzustellen. Die genaue Justierung des Kristalls zur Drehachse und Schneide geschieht mit einer Autokollimationsvorrichtung. Die photographische Platte befindet sich in einer Kas-



Apparatur zur Aufnahme von Drehkristallphotogrammen nach E. Schiebold (schematisch).

sette, die in einem Rahmen befestigt ist. Diese ruht auf einem um die gleiche Achse wie der Kristall drehbaren Träger. Durch besondere Klemmvorrichtungen ist es möglich, sowohl die Kassette im gleichen Tempo wie den Kristall zu drehen, wie auch dieselbe senkrecht zum Primärstrahl festzustellen (mit Hilfe der erwähnten Autokollimationsvorrichtung). Durch Blenden und Bleischirme wird die diffuse Strahlung nach Möglichkeit abgefangen 1).

### β) Neuere Präzisionsapparaturen für Pendelaufnahmen.

1. Präzisionsapparatur von E. Schiebold und F. Rinne. Eine neuere Ausführung der Drehkristallapparatur, welche speziell für Pendelaufnahmen konstruiert ist, zeigt die Fig. 4a. Blende (B), Kristallhalter (KT) und Kassettenhalter (K) sind auf einer optischen Bank (Schl) mit Feinstellschrauben verstellbar befestigt. Durch Schrägstellung der optischen Bank ist es möglich, eine ganze Anzahl dieser Drehkristallapparaturen um eine Röntgenröhre mit horizontal gestellter Antikathode zu gruppieren, wie das Fig. 4b (S. 126) zeigt <sup>2</sup>). Der Antrieb erfolgt dann durch eine gemeinsame Antriebswelle (W) mittels eines Elektromotors (vgl. Fig. 4c). Der Kristallträger (KT) hat die Form eines viereckigen Rahmens und ist um eine horizontale Achse drehbar. Er trägt

¹) Als Strahlenquelle diente eine Lilienfeldröhre mit Molybdänantikathode, die neben einem sich je nach der verwendeten Spannung im Bereiche von 0,15—0,90 Å erstreckenden kontinuierlichen Spektrum die K-Strahlung des Molybdäns sehr intensiv aussendet. (Spannung etwa 70000 Volt, Stromstärke ca. 5 Milliampere.) Wenn der Kristall nur um etwa 20—30° um eine Mittellage mit einer Geschwindigkeit von ca. 25° pro Stunde kontinuierlich herumgeschwenkt wird, so genügen im allgemeinen 2—3 Stunden, um ein gut durchexponiertes Diagramm zu erhalten.

<sup>2)</sup> Die schräge Anvisierung der Antikathode hat zugleich den Vorteil, daß wegen des annähernd streifenden Austritts der Strahlen die wirksame Flächenhelligkeit erhöht wird.

eine verstellbare Platinschneide, welche in die Drehachse einjustiert wird. Der Schneide gegenüber befindet sich auf einem Schlitten der zylindrische Objektträger, auf welchem die Kristallplatte oder ein Spaltstück befestigt und durch Höhenverschiebung des Objektträgers mit der Schraube der Schneide soweit genähert werden kann, daß die Oberfläche des Präparates an der Schneide (sanft) anliegt. Zum Zwecke der



Fig. 4a.

Präzisionsapparatur für Schwenkaufnahmen nach E. Schiebold und F. Rinne.

Schl = opt. Bank; B = Blende

K.T = Kristallträger

K = Kassettenhalter

A = Zahnradübersetzung

W = Antriebswelle

Justierung des Kristalles läßt sich der Objektträger aus dem Rahmen herausnehmen. Die Schrauben dienen zum Festklemmen. Der Antrieb (vgl. Fig. 4c) erfolgt zwangläufig mittels Zahnrad und Kegelrad-

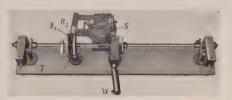


Fig. 4c.

Antriebs- und Steuervorrichtung der Schwenkapparatur.

T = Trieb der vom Motor angetriebenen Welle

S = Steuerscheibe mit 2 federnden Anschlägen

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Kammräder zum Vor- und Rückwärtslauf

W = gesteuerte Welle.

übertragung von einer Antriebswelle (W) aus. Die pendelnde Bewegung wird auf folgende Weise erzeugt: Auf der angetriebenen Welle sitzen zwei in kleinem Abstand gegenübergestellte Kammräder (R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>) auf, zwischen denen sich der Trieb T der Motorwelle befindet. Eine durch Schnecke angetriebene Scheibe S trägt zwei federnde Anschläge, die unter dem Winkel eingestellt werden, der einem maximalen Ausschlag nach links oder rechts entspricht. Bei der Drehung nach rechts trifft der Anschlag einen Hebel, welcher im gegebenen Augenblick aus der Klinke ausschnappt und durch eine Feder zurückgezogen in diese zweite Klinke einschnappt. Dabei wird das auf der Achse parallel verschiebbare Kammradpaar dem Trieb der antreibenden Welle einmal von rechts, das andere Mal von links genähert, so daß die Richtung der Drehung umgekehrt wird <sup>1</sup>).

¹) Die Apparatur (vgl. 36) ist nach Vorarbeiten des Verfassers und Entwürfen des Assistenten am Mineralogischen Institut der Universität Leipzig, Herrn Dr.

Die Geschwindigkeit der Drehung ist so bemessen, daß während der Belichtungszeit von ca. 2 Stunden der Kristall etwa 2-3 mal bis zu einem Winkel von ca. 30° hin- und hergeschwenkt wird. In den Fig. 24, 25 sind einige Drehkristallphotogramme von Feldspatkristallen (Adular, Albit) wiedergegeben, welche mit dieser Apparatur aufgenommen wurden und sich durch eine gute Schärfe der Interferenzlinien auszeichnen.

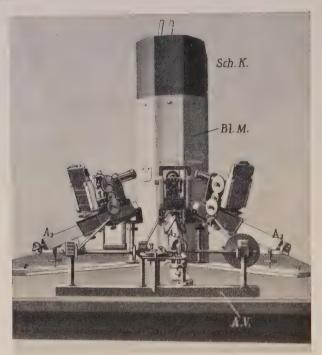


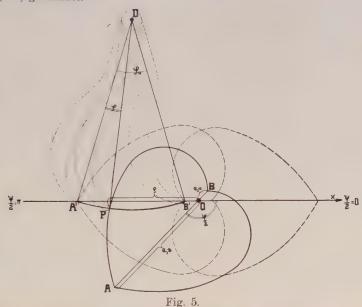
Fig. 4b.

Anordnung von 3 Apparaturen mit gemeinsamen Antrieb um eine Röntgenröhre. A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> = gleichartige Drehkristallapparaturen; Sch. K. = Schutzkasten für die Röhre; Bl. M. = Blei- bzw. Bleigummimantel zur Abschirmung unerwünschter Strahlung; A. V. = Antriebsvorrichtung.

2. Drehkristallaparatur von R. W. G. Wyckoff. Eine andere Lösung der möglichst gleichförmigen Hinundherdrehung des Kristalles ist in einer Anordnung verwirklicht, die von R. W. G. Wyckoff beschrieben worden ist (37). Der Kristallträger wird durch eine Herzblattsteuerung gedreht, deren Prinzip in Fig. 5 angegeben sei. An der Drehachse ist ein Hebel befestigt, dessen freier Arm an einer herzförmig geschnittenen Blechscheibe anliegt und bei der Drehung derselben hinund hergeschwenkt wird. Ist  $\varphi_0$  der maximale Winkel eines Ausschlages, so ist der entsprechende Bogen  $b_0 = r\varphi_0$ , wo r der Hebelarm ist. Dadurch ist die

H. Hentschel, vom Mechanikermeister O. Langnaese, Leipzig gebaut worden. Die Vorrichtung zum Richtungswechsel der Drehung wurde von Herrn Langnaese konstruiert (vgl. auch F. Rinne 36).

Differenz des größten  $(\varrho_{\rm a})$  und kleinsten  $(\varrho_{\rm b})$  Durchmessers der Herzkurve festgelegt, da  $b_0 = \varrho_{\rm a} - \varrho_{\rm b}$  sein muß. Gibt man dem kleinsten Durchmesser  $\varrho_{\rm b}$  eine passende Länge, so ist  $\varrho_{\rm a} = b_{\rm o} + \varrho_{\rm b}$ . Eine konstante Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  ergibt sich dann, wenn der effektive Radius  $\varrho$  die Länge  $\varrho = {\bf a} + {\bf b} \psi$  hat, die vom Azimut  $\frac{\psi}{2}$  abhängt  $[{\bf a} = \varrho_{\rm b}, \ {\bf b} = (\varrho_{\rm a} - \varrho_{\rm b})/2\pi]$ , und zwar wird die Winkelgeschwindigkeit um die Achse  $\omega = \omega_{\rm o} \frac{\varphi_{\rm o}}{\pi}$ , wenn  $\varphi_{\rm o} - \varphi = \omega$ t ist. In der Figur sind drei Stellungen des Hebels in der größten (OA'), mittleren (OP) und kleinsten Ausschwingung (OB') gezeichnet.



Herzblattsteuerung zum Hin- und Herschwenken des Kristalles für Drehkristallaufnahmen.

Zur Ableitung nenne man den  $\rightarrow$  XOA  $=\frac{\psi}{2}$ . Wählt man den Hebelarm r genügend lang, so kann sehr angenähert der effektive Radius  $\varrho=\varrho_a$ —b gesetzt werden, wo b der veränderliche Bogen  $b=r\varphi$  ist. Falls die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  um die Drehachse derjenigen  $(\omega_0)$  um die Achse des Herzblattes proportional sein soll, muß  $\varphi_0 - \varphi = \omega t = \varepsilon \psi$  gesetzt werden ( $\varepsilon$  Proportionalitätsfaktor). Mit den vorgeschriebenen Werten  $\varphi^{(0)} = \varphi_0$  und  $\varphi(\pi) = 0$ , wird  $\varphi_0 - \varphi = \frac{\varphi_0}{\pi}\psi$ . Damit wird  $\varrho=a+b\psi$ . Die durch diese Gleichung dargestellte Kurve sieht einer archimedischen Spirale sehr ähnlich; soll der Wert von  $\varphi$  nicht größer als  $\varrho_a$  werden, so muß  $\psi$  auf die Werte  $0 < \psi < 2\pi$  beschränkt bleiben. Dadurch setzt sich die Kurve aus zwei symmetrischen Spiralen zusammen, die die herzförmige Gestalt ergeben. Die Winkel  $\varphi$  und  $\psi$  sind im Bogenmaß zu nehmen. Ist die Winkelgeschwindigkeit der Herzscheibe  $\omega_0$  und soll dieselbe in einer Stunde (n) Umdrehungen machen, entsprechend einem Hin- und Hergang, so ist  $\omega_0 = 2\pi n$  cm/Stunde. Dann erhält man die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  um die Drehachse aus  $\omega = \frac{1}{m} \omega_0$ , wenn der maximale Dreh-

winkel  $\varphi_0 = \frac{\pi}{m}$  ist. Zweckmäßig nimmt man  $\pi$  als Einheitsmaßstab für alle Längen.

Wyckoff empfiehlt die Verwendung verschiedener Herzblattkurven, die dem Kristall eine Winkeldrehung zwischen 5-30 Grad erteilen. Mit der Größe des Winkels wird natürlich die spezifische Belichtungszeit immer kleiner. Für eine Übersicht der Spektren dürfte ein Winkel von 30 Grad sehr geeignet sein, was einer Belichtungsdauer von 2-3 Stunden entspricht.

In den Fig. 6a u. 6b ist die von Wyckoff benutzte Drehkristallapparatur in einer einfacheren Ausführung (vgl. Fig. 6a) und in einer

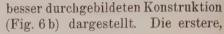




Fig. 6a. Drehkristallapparatur nach R. W. G. Wyckoff.

 $B_1, B_2 = Bleischirme$ 

 $c_1, c_2 = \text{Teilkreise}$ 

D = Plattenhalter

 $C \mathbin{:=} Schwenkblende$ 

G = Zentriervorrichtung

HS = Herzblattsteuerung.

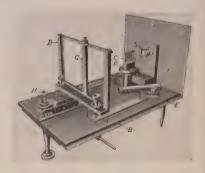


Fig. 6b.

Präzisionsapparatur für Drehkristallaufnahmen nach R. W. G. WYCKOFF.

S = Messingtubus mit Spalten

C = Kristallhalter; F = Teilkreis

E = Zentriervorrichtung

D = Plattenhalter

H = Justiervorrichtung

G = Bleischirm.

welche auch für Laue-Aufnahmen eingerichtet ist, ist auf einer Messingplatte montiert. Die Röntgenstrahlen fallen von rechts durch Blenden in zwei Bleischirmen (B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>) auf den Kristall auf, der sich auf einer Schwenkblende C befindet, welche nach Art eines Universaldrehtisches sowohl eine Bewegung des Schliffes in seiner Ebene als eine Drehung um eine horizontale und eine vertikale Achse ermöglicht. Die Drehungen sind an den Teilkreisen c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> ablesbar. Die Zentrierung des Kristalles geschieht mit Hilfe einer Zentrierplatte G. Die photographische Platte wird an dem Plattenhalter D befestigt. Unter der Grundplatte erkennt man deutlich die Herzblattsteuerung (HS) der vertikalen Drehachse der Schwenkblende.

Die Präzisionsapparatur, welche ebenfalls als Laue-Apparatur verwendet werden kann, ist nach dem gleichen Prinzip gebaut, wie

die Originalapparatur von DE BROGLIE (vgl. S. 122). Die Spalte sind in einen Messingtubus S eingesetzt, die Kristallplatte wird bei C aufgesetzt vermittels der Hilfsvorrichtung E. Mit Hilfe des Teilkreises F und verschieden großer Herzblätter können Reflexionen in den verschiedensten Winkelbereichen erzeugt werden. Der Plattenhalter D läßt sich mit der Justierschraube H genau senkrecht zum Primärstrahl stellen. Der Metallstab G hindert das Auftreffen des direkten Strahles auf die photographische Platte. Die Distanz zwischen Kristall und photographischer Platte ist veränderlich und mit Hilfe einer Hilfsskala meßbar. B ist die Grundplatte der Apparatur. Rechts unten ist die Antriebswelle für die Dreheinrichtung sichtbar.

Die Apparatur zeichnet sich durch übersichtlichen Aufbau aus. erfordert aber ziemlich große Kristallplatten, und die Schärfe der

Spektren läßt durch Fehlen einer Schneide (S) sehr zu wünschen übrig, wenn der benutzte Kristall nicht völlig einwandfrei ist. Dieses ist besonders deutlich an der Fig. 128 im Buche von Wyckoff zu erkennen, welche ein Drehkristalldiagramm an der {110} Fläche von Kaliumaluminiumalaun mit Molybdän K<sub>α</sub> - Strahlung darstellt.

3. Schwenkapparatur von E. Schie-BOLD und O. STÄRCKE. Eine sehr kompendiöse Schwenkapparatur. welche nach dem-

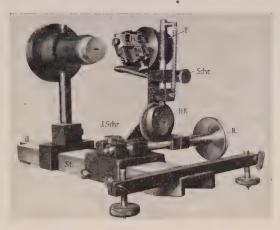


Fig. 7.

Schwenkapparatur für Drehkristallaufnahmen nach E. Schiebold und O. Stärcke,

St = Stativ;

R = Antriebsrolle

H. K == Herzkurve:

B = Blende

J. Schr = Justierschraube; Schr = Klemmschraube S = Schneide

T = Teilkreis;

H = Halter zum Befestigen der Kristalle.

selben Prinzip konstruiert ist, aber die Vorteile der Schneidenmethode ausnutzt, zeigt die Fig. 7. Der Kristall wird von oben gegen eine verstellbare horizontale Platin- oder Wismutschneide durch einen federnden Halter leicht angedrückt. Die Drehung ist an dem seitlich

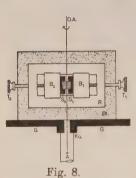
<sup>1)</sup> Der Apparat wurde vom Verfasser gemeinsam mit dem Mechaniker des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Metallforschung, Berlin, Herrn O. Stärcke konstruiert und ausgeführt.

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

angebrachten Teilkreis ablesbar. Die hin- und hergehende Bewegung wird durch eine Herzblattsteuerung erzeugt. Die Größe und Form der Herzkurve und die Übersetzung sind so bemessen, daß ein Winkel von etwa 30° in 2 Stunden mehrere Male durchlaufen wird. Durch Auswechslung der herzförmigen Nocke lassen sich auch größere oder kleinere Winkel nach Bedarf einstellen.

Durch Überstülpen eines mit Bleigummi ausgeschlagenen Schutz-kastens ist für möglichste Abschirmung unerwünschter Streustrahlung auch bei relativ hoher Röhrenspannung Sorge getragen. Die seitliche Antriebsrolle wird durch einen kleinen Elektromotor mit Schnurübertragung kontinuierlich gedreht, wobei durch Anbringung von Stufenscheiben die Geschwindigkeit in weiten Grenzen verändert werden kann.

4. Apparatur für durchfallendes Licht (Laue-Fall). Zu Aufnahmen im durchfallenden Licht, d. i. bei senkrechtem Auftreffen des Primärstrahles auf die Kristallplatte vor Beginn der Drehung, wobei nur die inneren Atomebenen zur Reflexion gelangen, sind für spektroskopische Zwecke Apparaturen von H. Seemann und W. Friedrich (33) sowie von M. Siegbahn (31)¹) für Mitbewegung der photographischen Platte angegeben worden. Der Verfasser hat eine Anordnung wie in Fig. 8 mit Vorteil verwendet: Auf dem Kreuz-



Apparatur für Drehkristallaufnahmen im durchfallenden
Röntgenlicht. (Nach E. SchißBold, schematisch.) GG Kreisscheibe; Ko Konus; D. A Drehachse; Bl Bleiblende; B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>
Bleibacken; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> Platinschneiden; T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> Feinstellschrauben
für die Schneiden.

schlittentisch eines kleinen Reflexionsgoniometers ist ein Bleischirm (Bl) befestigt, der auf einer Kreisscheibe (GG) aus Blei ruht. um schädliche Streustrahlung von unten her fernzuhalten. Mit Hilfe einer Autokollimationsvorrichtung kann die Drehachse und der Bleischirm senkrecht zum Primärstrahl eingestellt werden. Der orientierte Kristallschliff liegt auf den plangeschliffenen Seiten der beiden Schneiden S, und S, auf. Mit Hilfe der beiden Schrauben T, und T, können die Schneiden einander soweit genähert werden, daß nur ein schmaler (spaltförmiger) Kristallbereich vom Röntgenlicht getroffen wird. Die einseitig zugeschärften Platinschneiden müssen mit ihren scharfen Kanten möglichst genau in der Drehachse liegen. Im übrigen ist die Art der Drehung und der Aufstellung der photographischen Kassette die gleiche wie bei der auf S. 123/24 beschriebenen Anordnung.

<sup>1)</sup> Vgl. auch R. Rutherford u. C. da Andrade (35).

### γ) Anwendbarkeit der Schwenkapparaturen.

Am vorteilhaftesten benutzt man bei der Schwenkmethode Kristallschliffe oder Spaltblättchen mit einer Fläche von wenigstens 1 qmm, die an die Schneide sanft angedrückt werden; doch lassen sich auch ganze Kriställchen oder Kristallsplitter verwenden. Zur Vermeidung einer schädlichen Verbreiterung der Interferenzlinien, welche infolge der Eindringungstiefe bei nicht idealem Gitterbau entsteht, empfiehlt es sich bei Stoffen mit geringem effektiven Absorptionsvermögen (vgl. S. 177) möglichst dünne Kristallplatten zu verwenden, oder die an der Schneide anliegende Fläche in der Querrichtung möglichst schmal zu machen. Eine Bleiunterlage schützt vor schädlicher Streustrahlung aus dem metallischen Objektträger, wenn man darauf achtet, daß die Spannung unterhalb der Anregungsgrenze für die K- (bzw. L-) Serie des Bleies gehalten wird. (Über den Einfluß der Kristalldicke vgl. S. 140/41.)

Zum Zwecke der genauen Einstellung einer kristallographischen Richtung in die Drehachse kann die in Fig. 9 gezeichnete Vorrichtung benutzt werden. Eine mit zwei senkrechten Koordinatenlinien versehene Glasplatte ist in den inneren Messingring eingekittet. Dieser

ist in einem äußeren Ring mit Gradteilung drehbar, welcher auf dem Objekttisch der Schwenkvorrichtung in genau justierbarer Weise befestigt wird. Man nimmt zunächst das Ringsystem vom Objekttisch ab und stellt unter dem Mikroskop zwei feste diametrale Marken des äußeren Ringes parallel zum Fadenkreuz ein. Die gewünschte Richtung im



Fig. 9.

Hilfsvorrichtung zum Justieren des Kristallpräparates unter dem Mikroskop.

Schliff wird durch Drehung des inneren Ringes parallel zum Horizontalfaden und damit parallel zur Verbindungslinie der bezeichneten Marken des äußeren Ringes, also in die Richtung der Drehachse eingestellt. Auf diese Weise kann die gewünschte kristallographische Richtung mit beträchtlicher Genauigkeit in die Drehachse einjustiert werden. Auch wenn die Kristallkanten schlecht oder gar nicht ausgebildet sind, ist eine Orientierung des Präparates auf optischem Wege (Achsenbild, Spaltrisse, Auslöschungslagen) möglich.

Die Verwendung der Schneidenmethode hat den Vorteil, daß die Spektren verhältnismäßig scharf werden, wenn man nur den Spalt zwischen Schneide und Kristall recht eng macht, ohne daß dabei wegen des großen Querschnitts des Primärstrahlbündels die Lichtstärke zu stark herabgesetzt wird (vgl. S. 141). Außerdem wird die Schärfe der Spektren von kleinen Fehlern des Kristalles (vgl. Mosaikkristall) nur sehr wenig beeinflußt, da überhaupt nur ein schmaler

Bereich unter der Schneide reflektiert, den man sich unter dem Mikroskop ausgesucht hat. Da die äußere Kante der Spektren unabhängig von der Kristalldicke und einer etwaigen Exzentrizität der Kristallplatte ist (vorausgesetzt, daß die Schneide exakt in der Drehachse liegt), ist es vorteilhaft, die Außenkanten der Spektren zu vermessen (vgl. S. 223). Auf diese Weise können die Netzebenenabstände leicht bis auf 1% genau bestimmt werden.

Durch das Hin- und Herschwenken des Kristallpräparates treten gerade die für die Strukturbestimmung wichtigsten Interferenzen auf, wenn man die Kristallplatte so einstellt, daß in der Anfangslage der Primärstrahl einer wichtigen Kristallzone parallel läuft (vgl. S. 254). Durch genügende Beschränkung des Drehwinkels läßt sich ein Zusammenfallen von Interferenzen verschiedener Kristallzonen vermeiden. Mit Zuhilfenahme der Schichtlinien 2. Art wird eine möglichst eindeutige Indizesbestimmung gewährleistet (vgl. S. 252), da sich alle Interferenzen in das krummlinige Netz der Schichtlinien einordnen lassen, wie z. B. Fig. 34 S. 203 zeigt.

Ferner wird durch das Schwenken bei einmaliger Hin- und Herdrehung um ca. 30° eine etwa 6 mal so große spezifische Belichtungszeit für einen Interferenzpunkt erreicht, als in der gleichen Zeit für ein Schichtliniendiagramm mit 360° Umdrehung des Kristalles.

Schließlich erlaubt die Schwenkmethode im Prinzip die Unterscheidung derselben 11 von den 32 Kristallklassen, wie die Laue-Methode (vgl. F. Rinne 15a), was bei der Kristallstrukturbestimmung ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist.

Als Nachteile der Schwenkmethode ist in erster Linie zu erwähnen, daß wegen der Beschränkung des Drehwinkels und des bevorzugten Auftretens von Flächen aus der Zone des Primärstrahles beim Fehlen von Reflexen allgemeinster Lage unter Umständen Schichtlinien ausfallen oder wegen ihrer geringen Besetzung und Lichtschwäche übersehen werden können. Es ist deshalb zweckmäßig, sich durch eine Schichtlinienaufnahme mit großem Drehwinkel bzw. mit voller Umdrehung (nach M. Polanyi) von dem Vorhandensein aller möglichen Schichtlinien bei einer bestimmten Gitterrichtung zu überzeugen.

Die Senkrechtstellung des Primärstrahles zur Drehachse und photographischen Platte vereinfacht die Auswertung der Interferenzen sehr, bringt aber andererseits den Nachteil mit sich, daß die eventuell vorhandene Netzebene senkrecht zur Drehachse und diejenigen Netzebenen, die annähernd senkrecht zur Drehachse liegen, nicht zur Reflexion gelangen 1). Genauer ausgedrückt besagt das, daß die-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Auf diese Erscheinung haben M. Polanyi und K. Weissenberg (38) zuerst aufmerksam gemacht und sie durch passende Schiefstellung des Primärstrahles zur Drehachse zu beseitigen versucht (Näheres vgl. S. 244). Im Gegensatz zu ihren Angaben möchte ich dieses Verfahren nicht für einen grundlegenden Unterschied gegen-

jenigen Netzebenen des Kristallgitters nicht reflektieren, deren Normalen innerhalb eines kleinen Kegels um die Drehachse liegen, dessen Offnungswinkel gleich  $2\alpha_0$  ist.  $(\alpha_0$  ist gleich dem Glanzwinkel I. Ordnung der zur Drehachse senkrechten Netzebene) 1).

Die Verwendung der photographischen Platte senkrecht zum Primärstrahl ist nur innerhalb eines Glanzwinkelgebietes von etwa 25—30° vorteilhaft, da sonst die Absorptionsverhältnisse in der Kristallplatte und die spezifischen Belichtungszeiten für die Interferenzen unter großen Glanzwinkeln zu ungleich werden (vgl. S. 187), so daß eine Verwertung zur Intensitätsschätzung nicht mehr angängig ist.

Demgegenüber spielt der Umstand eine geringere Rolle, daß die Schichtlinien Hyperbeln sind, deren Scheitelpunkte nicht direkt vermessen werden können. Dies ist aus der Übertragung ins Indizesfeld mit geraden Schichtlinien (vgl. S. 238) leicht möglich.

Die Methode für durchfallendes Licht ist besonders dann empfehlenswert, wenn das Material in Form dünner Blättchen oder Spaltstücke u. dgl. vorliegt, so daß die monochromatische Strahlung im Präparat nicht zu stark geschwächt wird. Der Verfasser hat im Jahre 1919 ein Verfahren angegeben (15 a), welches eine Kombination von Laue-Diagramm und Drehkristalldiagramm darstellt und mit der auf S. 130 beschriebenen Apparatur leicht ausgeführt werden kann. Zunächst wird bei feststehender Kristallplatte mit senkrecht oder unter einem passenden Winkel schräg zur Platte einfallenden Primärstrahlenbündel mit kontinuierlichem Röntgenlicht eine Laue-Aufnahme, sodann unter Drehung des Kristalles eine Drehkristallaufnahme auf die gleiche photographische Platte gemacht <sup>2</sup>). Die Netzebenen, die in den Laue-Flecken auftreten, kommen durch die Drehung in passende Reflexionslagen und erzeugen Interferenzen mit der monochromatischen

über dem senkrechten Einfall halten, da z.B. bei monoklinen und triklinen Kristallen eine zur Drehachse senkrechte Netzebene im allgemeinen gar nicht vorhanden ist. Außerdem treten die fraglichen Interferenzen bei passender Wahl der Drehachse im Hauptspektrum auf, wo ihre verschiedenen Ordnungen auf einmal sichtbar sind. Dagegen ist die Schiefstellung bei Faseraufnahmen von großem Vorteil.

<sup>1)</sup> Diese Annahme ist dadurch berechtigt, daß nach der Bravais'schen Regel im allgemeinen dicht besetzte Gitterrichtungen nicht senkrecht auf wichtigen Strukturebenen stehen. Denn erstere sind Richtungen minimalen Atomabstands, letztere Ebenen mit maximalem kleinsten Abstand. Nur im einfach kubischen Gitter sind beide Richtungen ideutisch. Entsprechend gilt die Regel, daß in der Umgebung einer wichtigen Kristallzone keine wichtigen Netzebenennormalen insbesondere von Ebenen mit maximaler Röntgenperiode liegen.

<sup>2)</sup> Durch geeignete Wahl der Röhrenspannung lassen sich sowohl die Laue-Interferenzen, wie die Spektren der monochromatischen Strahlung mit derselben Röhre herstellen. Bei Verwendung einer Lilienfeldröhre mit Molybdänantikathode wird bei ca. 70 000 Volt eff. sowohl die kontinuierliche, wie die K-Strahlung des Molybdäns kräftig erregt. Bei ca. 35 000 Volt eff. tritt die kontinuierliche Strahlung gegenüber der K-Strahlung sehr stark zurück.

Strahlung, die sich infolge ihrer großen Intensität aus dem kontinuierlichen Hintergrund gut hervorheben.

Da die Indizes der Netzebenen aus dem Laue-Diagramm leicht auf die übliche Weise ermittelt werden können, lassen sich die zugehörigen Spektren direkt identifizieren, da sie auf den durch die Laue-Punkte gelegten Kurven  $\varrho=$ konst. liegen, welche als kontinuierliche Spektralbänder auf der Platte erscheinen (vgl. S. 174). Die strichförmigen Laue-Flecke sind durch ihre schräge Neigung zur Vertikalachse leicht von den Spektrallinien zu unterscheiden, welche angenähert parallel zur Vertikalachse liegen.

Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß die Netzebenen, welche im Laue-Diagramm auftreten, nicht die einfachsten und wichtigsten Strukturebenen sind, so daß die Expositionszeit erheblich größer gewählt werden muß als im Normalfall. Ferner machen sich vor allem dann, wenn der Primärstrahl anfänglich in Richtung einer wichtigen Zonenachse lag, die Interferenzen aus dieser Zone wegen ihrer günstigen Reflexionsbedingungen und ihrer Lichtstärke störend bemerkbar.

Teilweise läßt sich diese Störung dadurch vermeiden, daß man den Primärstrahl anfänglich etwas schief zu einer wichtigen Zonenachse (etwa in Richtung einer Netzebenennormale) durch den Kristall gehen läßt, so daß die in der genannten Zone liegenden Gitterebenen eine möglichst ungünstige Lage für die Reflexion bekommen. Zweckmäßig verfährt man hierbei so, daß aus dem Laue-Diagramm die zu jedem Interferenzpunkt zugehörige Wellenlänge ausgerechnet wird und nur diejenigen Interferenzpunkte ausgewählt werden, deren Wellenlänge von derjenigen der monochromatischen Strahlung nicht zu sehr verschieden ist. Da die Mehrzahl der Wellenlängen im Laue-Diagramm in der Nähe des Intensitätsmaximums des kontinuierlichen Spektrums liegen, verwendet man mit Vorteil eine möglichst kurzwellige monochromatische Strahlung, z.B. von Strontium oder die von Glocker empfohlene Legierung von Antimon mit Silber (101).

Bei weiteren Anwendungen der Methode wurde auf die Kombination der Laue-Methode und des Drehkristallverfahrens verzichtet und die Kristallplatte so eingestellt, daß der Primärstrahl vor Beginn der Drehung möglichst mit einer wichtigen Kristallzone zusammenfiel, dann treten (vgl. oben und S. 255) fast ausschließlich die Interferenzen der Netzebenen in dieser Zone auf, und es entsteht ein normales Drehkristallphotogramm.

Die Verbindung zweier Drehkristallaufnahmen im auffallenden Licht mit Einstellung zweier Gittergeraden in die Drehachse (vgl. S. 133) und einer dritten Aufnahme im durchfallenden Licht kann u. U. bei einem und demselben Schliff für eine vollständige Bestimmung des Elementarkörpers genügen, was vor allem dann sehr erwünscht ist, wenn nur ein dünner Schliff zur Verfügung steht und sonst weiter keine kristallographischen Begrenzungsflächen vorhanden sind. Die Aufnahme im durchfallenden Licht gibt gerade über diejenigen Netzebenen Aufschluß, die im gewöhnlichen Drehkristalldiagramm nicht auftreten.

Eine sehr interessante Anwendung der Drehkristallmethode im durchfallenden Licht auf solche Substanzen, die nicht in größeren Kristallen erhalten werden, rührt von Müller und Shearer her (42, 43).

Wenn man auf einen dünnen Objektträger aus Glas oder ein Glimmerplättchen eine dünne Schicht der betreffenden Substanz aufschmilzt, so tritt ein orientiertes Kristall-

wachstum in dieser Schicht ein, so daß sie sich bei der Drehung des Objektträgers um eine in seiner Ebene liegende Achse wie ein Einzelkristall verhält und eine Schar von Interferenzlinien liefert, die wegen der geringen Dicke der strahlenden Schicht außerordentlich scharf sind.

Bekanntlich zeigen auch leicht schmelzbare Metalle, die auf einer Glasplatte oder Metallplatte in dünner Schicht aufgegossen werden, dieses orientierte

Kristallwachstum sehr deutlich. So stehen z. B. in einer gegossenen Zinkschicht alle Kriställchen mit der c-Achse parallel und senkrecht zur Unterlage (vgl. 44).

Eine künstliche Parallelstellung von Kriställchen bzw. Gitterbereichen organischer Substanzen haben K. Becker und W. Jancke (45) durch starkes Pressen der Substanz (4-5000 Atm.) erzielt. Die entstehende Deformationsstruktur zeigt ein den Faserdiagrammen ähnliches

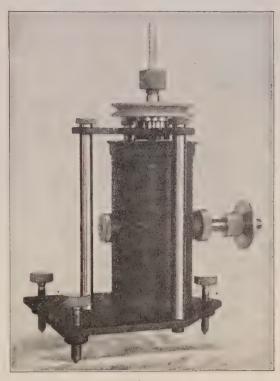


Fig. 10.

Debye-Scherrer-Kamera für Pulveraufnahmen und für Drehkristallphotogramme kleiner Kriställchen (nach H. MARK).

Röntgenbild. Doch ist die Schärfe der Interferenzen viel geringer, so daß die Genauigkeit der Auswertung stark leidet.

## b) Anordnungen für stetige Rotation um 360°.

## a) Apparaturen.

1. Apparatur von Polanyi, Mark und Weissenberg. Die von M. Polanyi, H. Mark und K. Weissenberg (17, 19, 38) benutzte Drehkristallapparatur ist der Debye-Scherrer-Kamera nachgebildet (Fig. 10). Der Kristall befindet sich auf einer Drehachse in der zylindrischen Filmkamera so justiert, daß eine Kristallkante (bzw. kristallographische Richtung) in die Drehachse fällt. Diese ist an einer Zentriervorrichtung (Kreuzschlitten) befestigt, so daß sie genau in der Mittelachse der Kamera läuft. Durch sorgfältige Einstellung des Kristalles unter einem binokularen Mikroskop (25 fache Vergrößerung) wird ein Schlagen der benutzten Kristallkante und ein Herauskreisen des Kristalles aus dem Strahlengang vermieden. Das Primärstrahlenbündel wird durch eine geeignete Blende (80 mm Länge, 1,2 mm lichte Weite) möglichst parallel gemacht (Divergenz ca. 1° 50'), was für die Erzielung scharfer Interferenzen bei dieser Methode unerläßlich ist. Das Kristallpräparat wird während der Belichtung ein oder mehrere Male um seine Achse völlig herumgedreht.

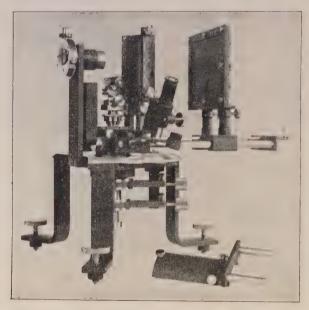


Fig. 11. Universalspektrograph nach H. Mark.

Die Interferenzstrahlen des Kristalles werden auf einem koaxialen Film aufgefangen, der an der Innenwand der Kamera anliegt. Eine neuere Präzisionsapparatur (Universalspektrograph nach H. Mark) ist in der Fig. 11 wiedergegeben (100) <sup>1</sup>).

<sup>1)</sup> Als Röntgenrohr benutzten die genannten Autoren (19) ein Metallrohr, das dem Siegbahn'schen Typus nachgebildet ist. Die Antikathode ist leicht auswechselbar durch einen Metallschliff. Die Aluminiumkathode ist durch einen Hochspannungsisolator eingeführt. Die Strahlung tritt durch 3 Fenster aus, welche mit 0,02—0,03 mm

2. Apparatur nach F. Rinne mit konzentrischem Film. Eine neuere Abart der Drehkristallapparatur mit konzentrischem Film, welche sich

neben der Verwendung zu Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Kristallpulver auch sehr gut zu Drehkristallaufnahmen eignet, ist von F. Rinne (36) beschrieben worden (vgl. Fig. 12). Das Kristallpulver, bzw. das Kristallpräparat (Platte, Schliff usw.) liegt auf einem runden Tischehen auf, gegen das eine zentrierte Platinschneide geschoben wird. Dadurch werden die Interferenzflecke, die aus den verschiedenen Teilen des Präparates herrühren, an den Außenkanten scharf begrenzt (vgl. S. 223, sowie R. W. G. WYCKOFF (37)). Im übrigen ist die Konstruktion des Apparates die gleiche wie bei dem früher beschriebenen Modell mit photographischer Platte (vgl. S. 124).



Fig. 12.

Apparatur nach F. Rinne.

B Blende; K Kristall;

W Drehachse; R Zahnradübersetzung; S Antriebswelle; P. K Phot. Kassette.

## β) Anwendbarkeit des Verfahrens von Polanyi, Mark und Weissenberg.

Zur Aufnahme von Drehkristallphotogrammen mit der Apparatur von Polanyi, Mark und Weissenberg benutzt man am vorteilhaftesten Kristalle von mindestens 2 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser, welche (unter dem Mikroskop) kristallographische Wachstumsflächen und Kanten erkennen lassen (19). Die genauesten Photogramme erhält man bei Verwendung von Kristallnadeln oder Kristallsplittern, dünnen Einkristalldrähten und Fasern, da hierdurch die Fehler, welche infolge der Präparatdicke entstehen (vgl. S. 230) stark vermindert werden. Der Kristall wird dann wie bei Bragg (12, 13) im Röntgenlicht "gebadet" und dient selbst als Begrenzung der Spektren (vgl. Fig. 17).

dicker Aluminiumfolie verschlossen sind. Die Belichtungszeit betrug im Mittel für rein organische Substanzen (aus C, N, O, H) etwa 3000 Milli-Amp.-Minuten, das sind bei 17 Milli-Amp. etwa 3 Stunden. Substanzen mit schwereren Atomen brauchen nach Angabe von H. W. Gonell und H. Mark (19) die doppelte bis vielfache Belichtungszeit, wie die rein organischen Kristalle. Jodverbindungen wie  $C_0$  J<sub>6</sub> usw. absorbieren Cu-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung so stark, daß erst bei tagelanger Belichtung ein brauchbares Diagramm entsteht (2).

<sup>1)</sup> Diese Kombination von monochromatischer und kontinuierlicher Röntgenstrahlung ist von großer praktischer Bedeutung bei der Untersuchung von Deformationsstrukturen der Metalle geworden, da sie mit einem Schlage zugleich das Verhalten der Probe im Laue-Fall wie im Debyb-Scherber-Fall zeigt. Die Drehung kommt hierbei in Fortfall, da sie durch die Streuung der Gitterbereiche im deformierten Kristall ersetzt wird (vgl. E. Schiebold und G. Sachs (40), sowie S. 270).

Die Drehung des Kristallpräparates um volle 360° und mehr hat den Vorteil, daß die zur Achse parallelen oder schrägen Strukturflächen (hkl), deren Reflexionsvermögen bei der Belichtung oberhalb der Empfindlichkeitsschwelle des photographischen Films liegt, tatsächlich sämtlich registriert werden und ein vollständiges Übersichtsbild ergeben. Dadurch ist man auch sicher, daß alle mit Bezug auf die eingestellte kristallographische Zone möglichen Schichtlinien vorhanden sind, da ja vorzugsweise die Flächen allgemeinster Lage zur Reflexion gelangen. Dadurch daß die Schichtlinien auf dem konzentrischen Film geradlinig sind und durch Anwendung einer geeigneten Schlitzblende (19) sehr schmal werden (vgl. Fig. 56), läßt sich mit großer Genauigkeit und Sicherheit der Gitterparameter in Richtung der eingestellten kristallographischen Zone durch Ausmessung des Abstandes je zweier zusammengehöriger Schichtlinien direkt bestimmen (vgl. Abschnitt IV. A. 2.).

Durch Schrägstellung der Drehachse zum Primärstrahl, welche von Polanyi und Weißenberg eingeführt wurde, kommen auch die Netzebenen senkrecht zur Drehachse (falls solche im Kristall vorhanden sind) und diejenigen Netzebenen, welche nur wenig gegen die Drehachse geneigt sind, in eine günstige Reflexionslage (vgl. S. 244. Weitere Vorteile, die die Verwendung des zylindrischen Filmes bietet, sind das Auftreten von Interferenzen unter großen Glanzwinkeln (Spektrahöherer Ordnung) und die Gleichartigkeit der spezifischen Belichtungszeit für alle Hauptspektren. Bis zum gewissen Grade gilt dies auch für die Absorptionsverhältnisse, besonders wenn das Kristallpräparat zylindrisch ist.

Die Drehung des Kristalles um volle 360° hat andererseits den Nachteil, daß viele Interferenzen sehr nahe zusammen- oder gar aufeinanderfallen und dadurch die Deutung sehr erschwert wird. Ferner sind diese Aufnahmen zu Präzisionsmessungen nicht geeignet, da die Größe und Gestalt der Spektrallinien von dem Durchmesser und der Beschaffenheit des Präparates abhängt. Ist dieses für die verwendete Röntgenstrahlung leicht durchlässig, wie z. B. die meisten organischen Kristalle, so ist die Breite der Spektren bei geringer Divergenz annähernd gleich dem größten Durchmesser des Kristalles senkrecht zur Richtung des Interferenzstrahles (vgl. S. 231) und ändert sich demnach bei unregelmäßiger Kristallbegrenzung in völlig unkontrollierbarer Weise (vgl. Fig. 23). Die wahre Lage einer Interferenzlinie läßt sich daher, wenn überhaupt, nur mit Hilfe umständlicher Korrekturen ermitteln. Auch wenn der Kristall eine starke Extinktion besitzt (vgl. S. 178), so daß die Interferenzstrahlung nur aus einer dünnen Oberflächenschicht stammt, tritt eine Abweichung der Interferenzlinien von der wahren Lage auf, die besonders korrigiert werden muß (vgl. S. 230).

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Drehkristalldiagramme bei voller Drehung um 360° im allgemeinen nichts über die Symmetrie des Kristalles aussagen (vgl. S. 185).

#### c) Zusammenfassung.

Die experimentellen Verfahren von E. Schiebold und M. Polanyi unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß im ersteren Falle der Kristall nur um kleine Winkelbeträge hin- und hergeschwenkt und die Seemann'sche Schneidenmethode angewendet wird, während bei Polanyi ursprünglich die Kristalldrehung um volle 360° geschieht und der Primärstrahl unter bestimmten von 90° abweichenden Winkeln zur Drehachse auftrifft.

Beide Anordnungen haben ihre Vorzüge und Nachteile (vgl. S. 132). Die Drehung um 360° verschafft einen vollständigen Überblick über alle in einer gegebenen Lage des Gitters zur Drehachse möglichen Netzebenen und bietet die beste Grundlage für die Schichtlinienmessung; dagegen wird bei der Schwenkmethode die Zahl der Interferenzen auf eine Auslese der zur Raumgruppenbestimmung wichtigsten Ebenen beschränkt, und die Schneidenanordnung ergibt wegen der Schärfe der Spektren eine größere Präzision, was die Indexbestimmung außerordentlich erleichtert.

Für die exakte Strukturbestimmung wird man, wie es jetzt meist wohl schon geschieht, sich die Vorzüge beider Methoden zunutze machen und zur Messung der Fundamentalperioden die Polanyische Anordnung, zur Raumgruppenbestimmung und feineren Präzisierung die Schwenkmethode anwenden.

Der beiden gemeinsame Vorteil, den die Verwendung der feststehenden photographischen Platte (bzw. des festgehaltenen Films) bietet, ist die Einfachheit der Auswertung, welche die Strukturbestimmung sehr erleichtert.

Ein prinzipieller Nachteil beider Verfahren besteht darin, daß aus dem Photogramm nur die Stellung der Netzebenennormale im Augenblick der Reflexion erschlossen werden kann, nicht aber die Winkel der Netzebenen in der Ausgangsstellung (vgl. S. 246). Dadurch bleibt einer der 3 Parameter  $\alpha$ ,  $\varrho$ ,  $\varphi_0$  (vgl. S. 250) jeder Netzebene unbekannt, und die Indizesbestimmung ist im allgemeinen nicht völlig zwangläufig durchführbar, wenn auch durch die Art der Auswertung Irrtümer weitgehend ausgeschlossen werden.

Demgegenüber bieten die Methoden, bei welchen die photographische Platte bzw. der Film gegen den Primärstrahl relativ bewegt werden, den Vorteil, daß die dritte Koordinate ( $\varphi_0$ ) aus der Stellung der photographischen Platte unabhängig bestimmt werden kann. Auf diesem Prinzip beruhen die experimentellen Anordnungen

von K. Weissenberg (28), J. Böhm (102) und von A. Müller (27). Auch die ursprüngliche Anordnung von H. Seemann (14) läßt sich in dieser Weise verwenden, wie von E. Schlebold gezeigt wurde (26).

## 2. Experimentelle Anordnungen mit gleichzeitiger Bewegung von Kristall und photographischer Platte (bzw. Film).

- a) Photographische Platte mitgedreht.
  - a) Apparatur von H. SEEMANN

Für die Seemann'sche Apparatur (14) war der Ausgangspunkt die Bragg'sche Spektrographenanordnung. Kristallträger und photographische Platte sind fest auf eine gemeinsame Grundplatte montiert, welche um eine Achse durch die geometrische Verlängerung der

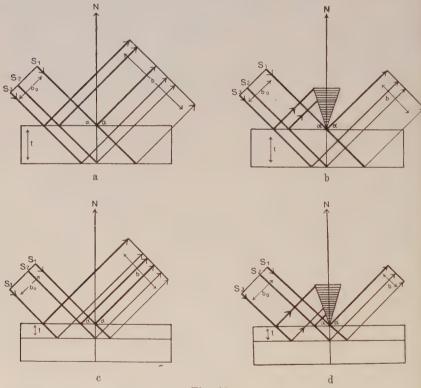


Fig. 13.

Einengung der reflektierten Strahlenbündel bei der Seemann'schen Schneidenmethode. Fig. 13a, 13b Kristallplatte mit großer Eindringungstiefe, Fig. 13c, 13d Kristallplatte mit kleiner Eindringungstiefe. Linke Figuren ohne, rechte Figuren mit Verwendung einer Schneide. (In den Figuren ist die Schneide durch den schraffierten Keil dargestellt, die Intensitätsunterschiede der reflektierten Strahlen sind nicht berücksichtigt.)

Schneide gegenüber einem weitgeöffneten monochromatischen Strahlenbündel gedreht wird. Eine Begrenzung der Primärstrahlen durch eine Spaltblende ist nicht vorgesehen, vielmehr wird der Spalt durch die Lücke zwischen Kristalloberfläche und einer aus stark absorbierendem Metall (Wolfram, Gold, Platin) bestehenden Schneide gebildet. Läßt man wie in den Fig. 13 a-d das der Einfachheit halber als parallel betrachtete Primärstrahlenbündel S<sub>1</sub>-S<sub>3</sub> von links her einfallen, so werden die Strahlen nach dem Bragg'schen Gesetz an den zur Oberfläche parallelen Netzebenen reflektiert. Oben sei eine Kristallplatte größerer Dicke (bzw. eine Substanz mit kleinem Absorptions- bzw. Extinktionskoeffizienten), unten eine dünne Platte (bzw. eine Substanz mit großer Extinktion) angenommen. Ohne Schneide erhält man in beiden Fällen eine beträchtliche Linienbreite:  $b = b_0 + 2t \cos \alpha$  (b<sub>0</sub> die Breite des Primärstrahlbündels, t die Dicke der reflektierenden Schicht bzw. die Eindringungstiefe und α der Glanzwinkel). Die Wirkung der Schneide zeigen deutlich die Figuren: nur die in dem durch b bezeichneten Gebiet entstehenden Strahlen können hinter der Schneide austreten, die Breite des reflektierten Bündels beträgt nur noch b=2 t cos  $\alpha$ . Bei sehr

geringer Dicke des Präparates oder starker Extinktion ist die Eindringungstiefe t sehr klein, dann können nur die Interferenzstrahlen die photographische Platte treffen, die in dem unmittelbar unter der Schneide liegenden linienförmigen Teil der Kristalloberfläche entstanden sind (vgl. S. 131). Aus einem breiten einfallenden Strahlenfächer entsteht ein schmales reflektiertes Bündel. Mit gewissen Einschränkungen gilt das Gesagte auch für die schrägen Spektren (Nebenspektren), wie man aus der Aufnahme (Fig. 14) erkennt, die der Originalarbeit von Seemann entnommen ist. Durch die starke Absorption der Pt-L-Strahlung im Kaliumlithiumplatincyanürkristall wurden ausgezeichnete scharfe Linien erhalten, wäh-



Fig. 14.

rend an dem durchlässigeren Zucker die Linienbreite schon erheblich

größer ist 1) (vgl. auch Fig. 43, S. 223).

Es empfiehlt sich deshalb, wie bereits oben erwähnt, bei leicht durchlässigen Kristallen nur sehr dünne Kristallplättchen zu verwenden, oder wo dies wegen schlechter Festigkeitseigenschaften nicht angängig ist, eine möglichst weiche Primärstrahlung zu benutzen, dann lassen sich für die Strukturbestimmung völlig ausreichend scharfe Interferenzlinien erzielen.

Auch die Verkleinerung der Dimensionen des Kristallpräparates senkrecht zur Schneide (Stäbchen) dürfte bei leicht durchlässigen Stoffen ausreichend scharfe Interferenzen liefern, da das hinter der Schneide austretende Interferenzstrahlenbündel sehr viel schmaler ist als im ersten Fall, weil der Kristall selbst wie eine Schneide wirkt.

#### B) Anwendbarkeit der SEEMANN'schen Anordnung.

Die Seemann'sche Apparatur ist an sich hinsichtlich des zu verwendenden Materials denselben Beschränkungen unterworfen, wie die Methoden mit feststehender photographischer Platte bzw. Film. Das Mitschwenken der photographischen Platte mit dem Kristall hat den Vorteil, daß die Interferenzen unter günstigen Winkeln auf die Platte treffen (vgl. S. 209) und daß eine große Anzahl Spektren auf einen kleinen Raum zusammengedrängt werden (vgl. Fig. 43). Ferner kann man, wie später gezeigt wird, die Winkel der Netzebenen in der Zone des Primärstrahles miteinander unmittelbar auf der photographischen Platte ablesen (vgl. S. 211). Die spezifischen Belichtungszeiten dieser Spektren sind sämtlich gleich, was für die Intensitätsmessung von Wichtigkeit ist. Auch die "Drehkurven" (vgl. S. 213), längs welcher die Interferenzen verschiedener Ordnungen von derselben Netzebene auf der Platte wandern, bzw. die Kurven, die bei Einstrahlung eines kontinuierlichen Spektrums auf den rotierenden Kristall entstehen. werden in diesem Falle gerade Linien (26).

Diesen Vorzügen stehen aber erhebliche Nachteile der Methode gegenüber. Vor allem gehorchen die schrägliegenden Spektren nicht mehr der einfachen Spektrographenformel, sondern der Glanzwinkel hängt von der Neigung der Netzebene zu der Drehachse in komplizierter Weise ab (vgl. S. 209). Ganz abgesehen davon, daß die Messung dieses Winkels mit erheblichen Fehlern behaftet ist, ist dieser Neigungswinkel bei den Spektren, die nicht in der Zone des

<sup>1)</sup> Der von Seemann im letzteren Falle eingeschlagene Ausweg, die Blende hinter den Kristall zu stellen, so daß nur ein schmales Bündel reflektierter Strahlen hindurchtreten kann (Lochkameramethode, vgl. Fig. 43 Nr. 1), läßt sich bei den schrägen Interferenzstrahlen nicht ohne weiteres anwenden, da die Blende der jeweiligen Reflexionsrichtung entsprechend zwangläufig mitgeführt werden müßte.

Primärstrahles liegen, aus den Koordinaten der Spektren in der photographischen Platte nicht eindeutig bestimmbar, sondern erst mit Hilfe des Winkels  $(\psi)$ , um welchen die Kristall- und photographische Platte im Augenblick der Reflexion aus der Ausgangslage herausgedreht war. Dieser Winkel ist aber nicht ohne weiteres direkt meßbar, so daß der Glanzwinkel (a) für Flächen, die nicht ursprünglich in der Zone des Primärstrahles lagen, nur sehr unsicher gefunden wird (vgl. S. 210). Ferner ist die Lage der Spektren bei dieser Methode recht empfindlich gegen die kleinste Abweichung der Kristallplatte von der exakten Stellung zur Drehachse. Schließlich ist zu bemerken, daß alle Netzebenen in der Zone des Primärstrahles, deren Winkel mit der Drehachse größer als 45° ist, in das Innere des Kristalles hineinreflektieren und keine Reflexe auf der photographischen Platte ergeben, so daß es schwer ist, mit dieser Methode allein eine vollständige Statistik aller innerhalb eines gewissen Intensitätsbereiches liegenden Netzebenen zu erhalten.

#### y) Photographischer Film mitgedreht.

Dieselben Einwände können prinzipiell auch gegen ein Verfahren erhoben werden, das an Stelle der mitgedrehten photographischen Platte einen konzentrischen mitbewegten Film benutzt. Es ist bisher nur von H. Mark und E. Wigner (49) zur Strukturbestimmung des rhombischen Schwefels verwendet worden, wobei eine der Seemannschen nachgebildete Kamera verwendet und die Schichtlinienbeziehung bei der Auswertung herangezogen wurde.

In einem der folgenden Abschnitte wird gezeigt werden, daß die genannten Anordnungen mit synchron mit dem Kristall rotierender Platte bzw. rotierendem Film zwar selbständig angewendet, keine Aussicht auf eine eindeutige Strukturbestimmung haben, daß sie aber in Kombination mit Aufnahmen nach dem Schiebold'schen oder Polanyi'schen Verfahren eine zwangläufige Indizesbestimmung ermöglichen.

## b) Photographische Platte (bzw. Film) parallel zur Drehachse verschoben.

## a) Drehkristallapparatur (Röntgengoniometer) von K. Weissenberg.

Eine experimentelle Anordnung, bei welcher ein photographischer Film während der Drehung des Kristalles mitbewegt wird, ist nach einem neuen Prinzip von K. Weissenberg (28) angegeben worden. An Stelle der Mitdrehung der photographischen Platte wie bei Seemann tritt eine Parallelyerschiebung derselben in ihrer Ebene bzw. eines

Filmzylinders parallel zur Drehachse. Die Apparatur (vgl. Fig. 15) besteht aus einem zur Drehachse koaxialen Filmzylinder, welcher

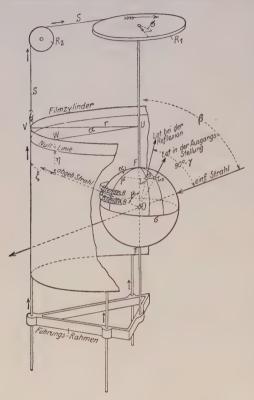


Fig. 15.

Röntgengoniometer nach K. Weissenberg (schematisch), O Kristallmittelpunkt, Lo Netzebenenlot in der Ausgangsstellung, Lr Netzebenenlot in der Reflexionsstellung, FF Drehachse, BB Schlitzblende, r Filmradius, R1, R2 Rollen, die die zwangläufige Kuppelung der Filmverschiebung mit der Kristalldrehung vermitteln.

innerhalb eines Rahmens geführt wird und durch einen Schnurantrieb über zwei Rollen zwangsläufig bei der Drehung des Kristalles verschoben wird. Eine Schlitzblende umgibt als Parallelkreis (Bl) in verstellbarer Höhe entsprechend den verschiedenen Interferenzschichtlinien den Kristall, so daß bei Einstellung auf eine bestimmte Schichtlinie alle anderen Interferenzen außer den auf die betreffende Schichtlinie fallenden abgeblendet werden.

Als Koordinatenachsen dienen einerseits die Mittellinie des Filmes, welche durch die Ebene durch Primärstrahl und Drehachse ausgeschnitten wird (z'-Achse), andererseits der Parallelkreis, der in der Ausgangsstellung von Beginn der Drehung durch Zentralprojektion des Blendenschlitzes auf den Filmzylinder vom Kristallmittelpunkt O aus entsteht und der bei dessen Abwicklung in die Ebene in eine Gerade (horizontale x'-Achse) übergeht.

Aus den Koordinaten  $\xi = x'$ ,  $\eta = z'$  eines Interferenzpunktes lassen sich mit Hilfe des durch die Schichtblendenstellung gegebenen Winkels  $\mu$  und des bekannten  $\beta$ -Winkels die Lage der Netzebenenschar im Kristall und ihr Identitätsabstand bestimmen (28). Es sei  $ON_0$  die Lage der Netzebenennormale vor Beginn der Drehung, ON nach einer Drehung um den  $\sigma = \psi^1$ . Der Meridian durch den reflektierten Strahl schließe mit der Ebene durch Drehachse und Primärstrahl den  $\sigma = \varphi_R$  ein, dann ist  $\sigma = \frac{2\pi R}{360^0}$ .  $\sigma_R$ ; aus der zwangsläufigen Koppelung der Kristalldrehung mit der Filmverschiebung

¹) Die Winkel  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ ,  $\varphi$ ,  $\varphi_0$ ,  $e_z$ ,  $\gamma$  bei Weissenberg entsprechen den Winkeln  $e_R$ ,  $\varphi_R$ ,  $e_S$ ,  $\psi$ ,  $\varphi$ ,  $\varphi_0$ , e,  $\alpha$  bei Schlebold (vgl. S. 196/97).

folgt:  $\mathbf{z'} = \frac{\mathbf{z'}(360^{\circ})}{360^{\circ}} \psi$ ;  $\mathbf{z'}(360)$  ist die Filmverschiebung, wenn um 360° gedreht wird. Zur

Berechnung der Lage der Netzebenennormale in der Ausgangsstellung wird ein rechtwinkliges, im Kristall festes Koordinatensystem eingeführt, wobei die z-Achse | zur Drehachse, die y-Achse 1 zum Primärstrahl in der Ausgangslage und 1 zur Drehachse, die x-Achse 1 zur y- und 1 zur z-Achse ist. Die Winkel, die das Netzebenenlot mit x, y, z bildet, berechnen sich dann aus den Formeln:

t, y, z bridet, between sich dann aus den Forment:
$$\cos \varrho_z = \frac{\cos \mu + \cos \beta}{2 \sin \alpha}, \cos \varrho_y = \sin \varrho_z \cos \varphi_0, \cos \varrho_x = \sin \varrho_z \sin \varphi_0,$$

$$da \ \varphi_0 = \varphi + \psi \text{ und } \cos \varphi = \frac{\sin \alpha - \cos \varrho_z \cos \beta}{\sin \varrho_z \sin \beta}, \ \psi = \frac{360^{\circ} \text{ z'}}{\text{z'}(360^{\circ})} \text{ (vgl. 28)}$$

so sind ex, ev, ez bestimmt. Rechnerisch am einfachsten ist es, aus x', z' zuerst mit Hilfe der bekannten R,  $\mu$ , z' (360°) die Winkel  $\psi$  und  $\varphi_R$  zu berechnen, dann  $\alpha$  aus cos  $2\alpha$  $=-\cos\mu\cos\beta-\sin\mu\sin\beta\cos\omega$ ; hierauf  $\varphi$  und  $\varphi_0$  und sodann der Reihe nach  $\varrho_z$ ,  $\varrho_y$ ,  $\varrho_y$ . Der d-Wert (Identitätsabstand der Netzebene) folgt aus

$$\lambda = 2 \operatorname{d} \sin \alpha \operatorname{oder} \frac{\lambda^2}{2 \operatorname{d}^2} = 1 + \cos \mu \cos \beta + \sin \mu \sin \beta \cos \omega.$$

#### B) Anwendbarkeit des Weissenberg'schen Röntgengoniometers.

Stellt man auf zwei beliebige Netzebenen einer Schichtlinie ein und geht immer von derselben Ausgangsstellung aus, so ergibt sich der  $\angle \mathcal{Q}_{12}$  zwischen ihren Normalen aus:

 $\cos \mathcal{Q}_{12} = \cos \varrho_{z_1} \, \cos \varrho_{z_2} + \sin \varrho_{z_1} \, \sin \varrho_{z_2} \, \cos (\varphi_0^{-1} - \varphi_0^{-2})$ allgemein zu:

 $\cos \mathcal{Q}_{12} = \cos \varrho_{x_1} \cos \varrho_{x_2} + \cos \varrho_{y_1} \cos \varrho_{y_2} + \cos \varrho_{z_1} \cos \varrho_{z_2}$ wie bereits K. Weissenberg angegeben hat. Hiermit ist eine "Röntgengoniometrierung" der Kristalle ermöglicht. Zur Analyse von Drehkristalldiagrammen wird, falls keine kristallographische Richtung vorher bekannt ist, eine beliebige Richtung als Drehachse eingestellt, unter beliebigem  $A\beta$  zur Primärstrahlrichtung. Aus den Abständen z'hkl der Interferenzpunkte von der Nullinie werden die  $\mu_{i}$ -Werte (i = 0,  $\pm$  1,  $\pm$  2...) der Interferenzpunkte nach der Gleichung  $\cot \mu + \cot \beta = z'_{hkl}/R$  berechnet (vgl. S. 204). Hierauf wird die Schlitzblende der Reihe nach auf die berechneten  $\mu$ -Winkel eingestellt und eine Reihe von Schichtlinien analysiert, indem jedesmal alle anderen Schichtlinien weggeblendet werden. Jede Aufnahme gibt die goniometrische Vermessung der Netzebenen in einer Schichtlinie nach der obigen Formel, also die Winkel der Normalenrichtungen zueinander und somit auch die Indizes, wobei die Konstanz des auf die Drehachse bezüglichen Index die Bestimmung erleichtert. (Weitere Einzelheiten des Weissenberg'schen Verfahrens und Anwendungsmöglichkeiten vgl. das Original (28)) 1).

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

<sup>1)</sup> Anmerkung während der Korrektur. Über eine praktische Verwendung des Weissenberg'schen Röntgengoniometers zur Strukturbestimmung und eine neuartige Ausführungsform hat neuerdings J. Böhm (102) berichtet. 10

## y) Apparatur nach A. MÜLLER.

Eine auf ähnlichem Prinzip beruhende Anordnung zur Messung eines dritten unabhängigen Parameters ist von A. MÜLLER benutzt worden (27). Das Kristallpräparat wird zunächst unter einem bestimmten Winkel zum Primärstrahl eingestellt und um sehr kleine Winkelbeträge hin- und hergeschwenkt, so daß nur die wichtigsten und am günstigsten liegenden Interferenzen auftreten. Dann wird der Kristall unter etwas verschiedenem Winkel eingestellt, die photographische Platte um einen konstanten Betrag parallel zur Drehachse verschoben und eine neue Aufnahme gemacht. Durch dieses schrittweise Verfahren erhält man eine Anzahl Interferenzen auf der photographischen Platte, wobei die Meridianwinkel der reflektierenden Netzebenen aus der Lage des Primärstrahleinstiches und dem Winkel des Fahrstrahls ermittelt werden können.

Das Verfahren ist praktisch zur Bestimmung der Gitterorientierung in gedehnten Aluminiumkristallen verwendet worden (S. 267), bietet aber gegenüber den anderen Verfahren keinen Vorteil. (Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen 1).)

# 3. Kombination von feststehender photographischer Platte bzw. Film mit bewegter photographischer Platte bzw. Film.

#### a) Universal-Röntgengoniometer nach E. Schiebold 2).

Dem Instrument liegt ebenfalls das Prinzip zugrunde, die Lage der reflektierenden Netzebenen in der Ausgangsstellung mit Hilfe eines dritten Parameters zu ermitteln (vgl. S. 249). Zur Bestimmung dieses Parameters wird eine Kombination der synchron mit dem Kristall rotierenden photographischen Platte (bzw. Film) nach der Seemann'schen Anordnung mit der feststehenden Platte (bzw. Film) nach der Methode von Schiebold-Polanyi benutzt.

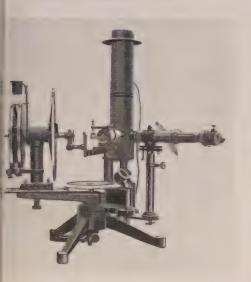
Das Instrument ist nach Art eines zweikreisigen Goniometers mit einem Horizontalkreis und zwei Vertikalkreisen (V.K.) konstruiert (vgl. Fig. 16 a, b). Der Kristall befindet sich auf einem besonderen Kristallträger, dessen Einzelheiten aus Fig. 17 ersichtlich sind. Er besteht aus einem Kreuzschlittentisch zur Höhen- und Seitenverschiebung des Kristallpräparats mit Justiervorrichtungen, welche Winkeldrehungen des Kristalles um zwei zueinander senkrechte Achsen bis zu etwa 45° ermöglichen. Der Kristall (Kr.) ist in der in Figur 9 dargestellten Orientierungsvorrichtung (R.) befestigt (vgl. S. 131), so daß eine in die Drehachse einjustierte Kristallfäche noch beliebig in ihrer Ebene gedreht werden kann, um eine bestimmte kristallographische Richtung in die Drehachse einzustellen. Die Schneide (S.) (aus einer Wismut-Zinn-

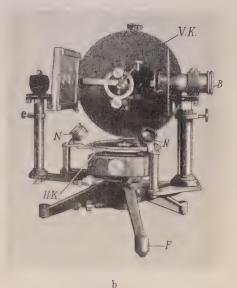
<sup>1)</sup> Über einen Universalapparat zur abwechselnden Benutzung als Bragg'schen, Debye-Scherrer und Laue-Spektrographen vgl. A. Müller (41).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Für die Bewilligung der Mittel zum Bau des Instruments ist der Verfasser der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu besonderem Dank verpflichtet.

Legierung) kann vermittels einer Mikrometerschraube (Schr. 2) fein in die Drehachse einjustiert werden. Sie läßt sich nach Lösung der links gezeichneten Feststellschraube (Schr. 1) leicht entfernen, wenn das Goniometer zu rein kristallographischen Zwecken benutzt werden soll.

Die Achse des Vertikalkreises ist durchbohrt und enthält eine zweite konzentrische Achse, welche mit dem inneren Vertikalkreis, einer Scheibe zum Befestigen des inneren Filmzylinders und dem Kristallhalter fest verbunden ist. Auf der äußeren Achse sitzt dagegen die große Scheibe (V.S.) rechts auf, deren Drehung am äußeren Vertikalkreis abgelesen wird.





a

Fig. 16.

Universal-Röntgengoniometer nach E. Schiebold. a) Benutzung des Instruments als zweikreisiges Goniometer. b) Benutzung des Instruments für Drehkristallaufnahmen. F Stativ, B Blende, V. K Vertikalkreise, H. K Horizontalkreis, N. N Ableselupen und Nonien, T Kristallträger, Pl. Photographische Platte.

Bei der Benutzung von Filmen wird auf der großen Scheibe sowie auf einer kleineren Scheibe, die mit der inneren Achse verbunden ist, je eine Filmtrommel aufgesetzt, so daß beide Trommeln konzentrisch ineinander laufen. Die Drehwinkel werden auf den zugehörigen Vertikalkreisen (V. K.) abgelesen, die in ½0 geteilt und mit Nonien versehen sind, so daß eine Bogenminute noch ablesbar ist. Die Feinstellung erfolgt mit Hilfe von Klemmungen und Feinstellschrauben (im Bild links in der Mitte sichtbar) wie gewöhnlich. Auf der Achse des Horizontalkreises (H. K.) sitzt drehbar das auf einem Schlitten verschiebbare Vertikalkreissystem, sodann das Beobachtungsfernrohr, das wie beim zweikreisigen Goniometer zugleich durch eine Vorschlaglupe in ein schwach vergrößerndes Mikroskop verwandelbar ist und eine Autokollimationsvorrichtung zum Justieren des Kristalles trägt. Der Kollimator ist auf dem Fuß (F.) des Instruments fest angebracht. (Im Bild rechts gut sichtbar.) Durch zwei verstellbare Blenden (B.) (nach C. Leiss) läßt sich das Primärstrahlenbündel beliebig fein einengen. Durch Drehung des Vertikalsystems gegen den Kollimator kann der Primär-

strahl unter beliebigem Winkel zur Drehachse ( $< 90^{\circ}$ ) eingestellt werden, wenn man schiefe Aufnahmen herstellen will (55). Der Horizontalkreis ist ebenfalls in  $^{1}/_{2}$   $^{0}$  geteilt und erlaubt mit Hilfe der beiden in Figur 16 b sichtbaren Lupen (N.) eine Ablesungsgenauigkeit von 1 Bogenminute, was für die meisten Fälle ausreichend ist.

Soll mit photographischen Platten (Pl.) gearbeitet werden, so werden zwei Kassetten auf der großen und der kleineren Scheibe in zwei prismatischen Führungen in solcher Entfernung festgeklemmt, daß sie sich bei der Drehung gegeneinander nicht stören; sie stellen die Ebenen E<sub>A</sub> und E<sub>i</sub> der Fig. 29 auf S. 191 dar.

### b) Anwendbarkeit des Röntgengoniometers.

Das Instrument ist sowohl für die Untersuchung von Einzelkristallen wie von kristallinen Aggregaten, insbesondere Metallen und Legierungen geeignet. Als gewöhnliches zweikreisiges Goniometer mit optischem Kollimator und Beobachtungsfernrohr dient es zur Vermessung von Einzelkristallen und zur optischen Orientierung der Präparate (ev. in Verbindung mit dem Polarisationsmikroskop).

Nach Polarstellung einer beliebigen Kristallfläche oder nach Einjustieren einer kristallographischen Richtung in die Drehachse, wird zum Zwecke der röntgenographischen Untersuchung der optische Kollimator gegen den Röntgenkollimator ausgetauscht, auf die beiden Scheiben die feste und die bewegliche Filmtrommel aufgesetzt, ohne daß die Orientierung und Justierung des Kristalles geändert zu werden braucht. Dann wird der Primärstrahl unter einem festen Winkel, in der Regel 90° mit Hilfe des Horizontalkreises zur Drehachse eingestellt und die Ausgangslage des Kristalles und der Filmtrommeln abgelesen. Nach Festklemmung der äußeren Filmtrommel wird durch ein Uhrwerk die innere Filmtrommel zugleich mit dem Kristall kontinuierlich um 360° gedreht oder mit Hilfe einer Schwenkvorrichtung hin- und hergeschwenkt. Die horizontale Drehung erfolgt mit einer Mikrometerschraube.

Die Interferenzstrahlen des Kristalles durchdringen die aus leicht durchlässigem Material hergestellte innere Filmtrommel und den Film und treffen auch den feststehenden Film. Es entstehen auf diese Weise zwei Drehkristallaufnahmen gleichzeitig, deren Interferenzpunkte einander zugeordnet sind. Durch Vermessung der Interferenzen erhält man leicht den Parameter ( $\psi$ ) und damit unmittelbar die Lage der Netzebenenormalen in der Ausgangsstellung bezüglich der kristallographischen Achsen (Näheres vgl. S. 249). Das Instrument dient außerdem auch zur Herstellung der gewöhnlichen Drehkristallphotogramme, Debye-Scherren-Diagramme und Laue-Aufnahmen, nachdem die bewegliche photographische Filmtrommel bzw. Platte entfernt und der Kristall mit Hilfe besonderer Hilfsvorrichtungen in der gewünschten Stellung einjustiert wurde.

In ähnlicher Weise ist die Untersuchung von Wachstums- und Deformationsstrukturen insbesondere von gegossenen und kaltbearbeiteten Metallen und Legierungen möglich, wobei passende Einspannvorrichtungen benutzt werden 1).

<sup>1)</sup> Einzelheiten über die Konstruktion des Instruments und seine Justierung, sowie die damit erhaltenen Ergebnisse werden in einer späteren Veröffentlichung

Es sei erwähnt, daß das Prinzip der Kombination von feststehendem und beweglichem Film unabhängig auch von W. P. Davey (25) in einem kurzen Referat angegeben wurde; über die praktische Verwendung ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

## C. Anordnungen mit ionometrischer Registrierung der Interferenzstrahlen.

## 1. Die BRAGG'sche Spektrometermethode und ihre neueren Variationen.

#### a) Allgemeines.

Die ionometrische Registrierung der Interferenzstrahlen bei der Drehung eines Kristalles im monochromatischen Röntgenlicht ist von W. H. und W. L. Bragg schon in den Anfängen der Röntgenspektroskopie benutzt worden (51). Während die Methode früher auf die

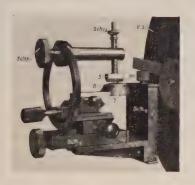


Fig. 17.

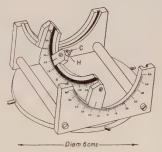


Fig. 18.

Fig. 17. Kristallhalter des Röntgengoniometers. V.S Vertikalscheibe zum Befestigen der photographischen Platte bzw. Filmtrommel. Sch<sub>1</sub> und Sch<sub>2</sub> Kreuzschlitten mit Schwenkvorrichtung, T Kristallträger mit Ringsystem R, Kr Kristallpräparat, S Schneide, Schr<sub>2</sub> Feinstellschraube für die Schneide, Schr<sub>1</sub> Klemmschraube für den Schneidenhalter.

Fig. 18. Kleiner Universaldrehtisch zum Gebrauch für das Braggsche Röntgenspektrometer (nach Bragg 12). H Kristallhalter, C Kristall.

Untersuchung von Einzelflächen des Kristalles beschränkt blieb (mit Hilfe passend herausgeschnittener planparalleler Platten), ist sie neuerdings von den Brage's und ihren Schülern auch auf die Untersuchung der inneren Netzebenen des Kristalles ausgedehnt worden (12). Dadurch, daß zahlreiche Flächen einer kristallographischen Zone nach-

mitgeteilt werden. Es sei erwähnt, daß das Instrument auch für die photographische Goniometrierungsmethode nach S. Rösch verwendbar ist (91).

einander vermessen werden, hat die Methode sehr viel Ähnlichkeit mit der Drehkristallmethode bekommen, so daß eine kurze Beschreibung zum Zwecke des Vergleichs der Leistungsfähigkeit der beiden Methoden angebracht sein dürfte 1).

Der möglichst kleine Kristall wird auf einem kleinen Universaldrehtisch nach Figur 18 befestigt, welcher auf dem Tisch des Brage'schen Spektrometers angebracht ist. Alle Spalte werden weit geöffnet, der Kristall wirkt bei genügender Kleinheit selbst als Strahlenbegrenzung (12). Man stellt eine wichtige Zonenachse in die Richtung der Drehachse des Spektrographen ein, was bei Vorhandensein von Kristall-

flächen ohne weiteres möglich ist.

Die Reflexe der Netzebenen in der Zone der Drehachse werden dann durch schrittweises Drehen des Kristalles aufgesucht und jeweils die Stellung der Ionisationskammer rechts und links vom direkten Strahl notiert, welche maximale Reflexion ergibt. Außerdem wird an einer besonderen Teilung der Winkel der Netzebenen mit einer Bezugsfläche abgelesen?). Wenn dies für zwei Netzebenen geschehen ist, lassen sich die Glanzwinkel und Normalenwinkel aller anderen Netzebenen in der genannten Zone auf graphischem Wege vorausberechnen und durch Einstellung der Ionisationskammer auf die berechneten Lagen exakt vermessen. Zur graphischen Kontrolle braucht man nur die Projektion des Raumgitters auf eine Ebene senkrecht zur Drehachse aus zwei d-Werten und den von den zugehörigen Netzebenen eingeschlossenen Winkel zu konstruieren; sind die gefundenen Netzebenenabstände primitiv, so müssen sich alle registrierten d-Werte zwanglos einordnen lassen (vgl. S. 162).

Durch Einstellung einer zweiten Zonenachse in die Drehachse wird die Projektion des Raumgitters auf eine zweite Ebene ermittelt und durch Kombination

der Messungen dasselbe nach Kanten und Winkeln bestimmt.

Falls der Kristall nicht sehr durchlässig für die angewendete Röntgenstrahlung ist, so wird die Beschaffenheit und Lage der Reflexe stark von den Veränderungen des scheinbaren Kristalldurchmessers beeinflußt (vgl. S. 230). Für diesen Fall ist eine brauchbare Anordnung von W. L. Bragg und G. B. Brown (13) beschrieben worden.

### b) Anwendbarkeit der Bragg'schen Spektrometermethode.

Die Bragg'sche Spektrometermethode mit ionometrischer Registrierung der Interferenzen hat den großen Vorteil, daß man außer dem Glanzwinkel ( $\alpha$ ) (bei Bragg mit  $\theta$  bezeichnet) gleichzeitig eine quantitative Messung der Reflexionsstärke erhält. Die Geschwindigkeit und Empfindlichkeit der Messungen ermöglichen es, in nicht zu langer Zeit eine größere Anzahl von Netzebenen spektrometrisch mit für die Strukturbestimmung ausreichender Genauigkeit zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Darstellung der ursprünglichen Brage'schen Methode hat R. Gross in dem bereits erwähnten Fortschritte-Artikel (22) gegeben, so daß ich mich hier auf die neueren Variationen beschränken kann.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Auf der Möglichkeit, nach der Spektrometermethode gleichzeitig den Glanzwinkel und den Normalenwinkel der Netzebenen zu vermessen, beruht das röntgengeniometrische Verfahren von G. Greenwood (50). Es sei bemerkt, daß bereits F. Canac (24) durch Drehung des Kristalles im kontinuierlichen Röntgenlicht die Möglichkeit der Bestimmung von Normalenwinkeln von Flächen einer Zone aus der Lage der Laur-Flecken nachgewiesen hat.

Ferner lassen sich die Winkel der Netzebenen einer Zone zu einer Bezugsfläche aus der Stellung des Kristalls direkt bestimmen, wodurch die Indizesbestimmung sehr sicher wird (vgl. S. 247).

Andererseits hat die Spektrometermethode den Nachteil, daß jeder Reflex einzeln vermessen werden muß, während das Drehkristallphotogramm sofort einen Überblick über eine große Anzahl von Netzebenen ermöglicht. Bei genügender Vorsicht dürfte es dort kaum vorkommen, daß ein Interferenzfleck infolge Plattenfehlern oder sonstigen Störungen nicht registriert wird, solange nur seine Intensität über der Empfindlichkeitsschwelle der photographischen Platte liegt, dagegen ist es bei der ionometrischen Registrierung nicht ausgeschlossen, daß sogar sehr starke Reflexe der Beobachtung entgehen, da man sie nicht erwartet (13).

Ein weiterer Nachteil, der bei ausschließlicher Verwendung der ionometrischen Registrierung der Interferenzen eintreten kann, ist die Verwechslung von Reflexen von Ebenen in der Nähe des Äquators mit Ebenen, die nur wenig gegen denselben geneigt sind. Da in diesem Falle die Kristallstellungen fast identisch sein können, ist ein ev. 1rrtum nicht leicht zu bemerken (vgl. R. W. G. Wyckoff (37)).

# II. Allgemeine Grundlagen der Auswertung der Drehkristalldiagramme.

#### A. Allgemeines.

Die Auswertung der Drehkristalldiagramme hat zunächst das Ziel, durch geometrische Vermessung der Interferenzpunkte die Fundamentalgrößen des betreffenden Raumgitters festzustellen und die Indizes der reflektierenden Netzebenen zu ermitteln. Dazu sind die Begriffe und Grundformeln der Raumgittergeometrie und der Strukturtheorie das unentbehrliche Rüstzeug. Auf eine nähere Darstellung derselben muß jedoch hier verzichtet werden, und es ist dies um so eher möglich, als ein ausführlicher Artikel über diesen Gegenstand bereits von A. Johnsen in den Fortschritten (1916) veröffentlicht worden ist (23).

Mit Hilfe der Statistik der im Photogramm auftretenden Netzebenen wird die zugeordnete Raumgruppe bestimmt, sowie durch Messung der Intensitäten der Interferenzpunkte die Basisgruppe (d. s. die Koordinaten der strukturell verschiedenen Atomlagen im Elementarkörper) ermittelt. Dazu ist eine genaue Kenntnis der physikalischen Grundlagen der Röntgenoptik erforderlich. Eine ausführliche Darstellung derselben ist in den Artikeln von M. v. Laue (21) und von R. Gross (22) ebenfalls bereits erfolgt, so daß ich mich an

dieser Stelle nur auf die Wiedergabe des Wichtigsten und der notwendigen Ergänzungen beschränken kann, welche sich durch die fortschreitende Forschung auf diesem Gebiete seit 1922 nötig machen.

## B. Raumgitter und Polargitter, speziell reziprokes Gitter.

#### 1. Raumgitter.

Das einfache Raumgitter (Bravais-Gitter) läßt sich als eine lückenlose parallele Aneinanderreihung von kongruenten, Parallelepipeden (Zellen) auffassen, deren Kanten jeweils primitive Tripel von Translationen sind. Unter den unendlich vielen primitiven Parallelepipeden wählen wir eines aus, das die höchstmögliche Zahl von Symmetrieelementen innerhalb der zugeordneten Raumgruppe in sich vereinigt (primitives  $^1$ ) Elementarparallelepiped). Die drei primitiven Translationen parallel zu seinen Kanten, welche sich in einem Punkte schneiden, seien die Koordinatenachsen und durch die Vektoren  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  dargestellt, die ihnen parallel gedachten kristallographischen Achsen seien die Vektoren a, b, c. Die absoluten Längen beider Arten von Vektoren stehen allgemein in einem solchen Verhältnis, daß a:b:c (krist.) =  $ma_0:nb_0:pc_0$  (feinbaul.) ist, wobei m, n, p rationale Zahlen sind, welche bei geschickter Wahl der kristallographischen Einheitsfläche gleich der Einheit werden.

Die Winkel der drei ein primitives Tripel bildenden Gittergeraden  $a_0 = [100]$ ,  $b_0 = [010]$ ,  $c_0 = [001]$  seien  $\geqslant b_0 c_0 \parallel \alpha$ ,  $\geqslant c_0 a_0 = \beta$ ,  $\geqslant a_0 b_0 = \gamma$ , sie entsprechen den Achsenwinkeln der kristallographischen Achsen a, b, c. Die Normalenwinkel der Achsenebenen durch je zwei Gittergeraden  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  seien die Winkel  $\geqslant (a_0 c_0) : (a_0 b_0) = (010) : (001) = A$ ,  $\geqslant (b_0 a_0) : (b_0 c_0) = (001) : (100) = B$ ,  $\geqslant (c_0 b_0) : (c_0 a_0) = (100) : (010) = C$ . Die Parameter  $a_0 = |a_0|$ ,  $b_0 = |b_0|$ ,  $c_0 = |c_0|$  und die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bzw. A, B, C heißen die Gitterkonstanten.

Jeder Punkt des einfachen Raumgitters ist durch drei Translationen  $m\alpha_0$ ,  $n\delta_0$ ,  $pc_0$  festgelegt mit ganzzahligen Werten von m, n, p, so daß der Vektor vom Nullpunkt nach dem Gitterpunkt m, n, p der Richtung und Länge nach dargestellt ist durch  $r_{mnp} = m\alpha_0 + n\,b_0 + p\,c_0$ .

Das allgemeine Raumgitter (G) oder "Punktsystem" ist die Ineinanderstellung einer ganzen Zahl (s) von einfachen Gittern. Wählen wir eines der Gitter als Ausgangsgitter, so enthält ein primitives Elementarparallelepiped dieses Gitters die aus (s) Partikeln aufgebaute "Basisgruppe" nicht identischer Punkte. Jeder Punkt der Basisgruppe ist Nullpunkt eines der s-Gitter, welche durch Parallelverschiebung des Ausgangsgitters durch diesen Punkt entstehen. Das Punktsystem, stellt somit die im Raum dreifach periodische Wiederholung der Basisgruppe dar. Die Punkte ( $P_{\rm mnp}$ ) des Punktsystems sind bestimmt durch 1. Angabe der drei primitiven Translationen

<sup>1)</sup> bzw. mehrfach primitives.

 $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  des Ausgangsgitters (G). 2. Angabe der (s) Vektoren ( $r_s$ ) vom Nullpunkt des Gitters (O) nach den s-Punkten der Basisgruppe, also in vektorieller Schreibweise durch die Vektoren:  $r_1 = r_s + r_{mnp}$ , wo  $r_{mnp} = m \, a_0 + n \, b_0 + p \, c_0$  und m, n, p ganzzahlig sind (vgl. oben). 3. Angabe der "Massen" ( $m_s$ ) der Bestandteile der Basisgruppe. Die Absolutwerte ( $r_s$ ) der Vektoren  $r_s$  sind im allgemeinen irrationale echte Brüche, nur für "spezielle Lagen" der entsprechenden Punkte der Basisgruppe sind sie echte rationale Brüche.

Es seien bezogen auf die oben definierten Achsen einige Grundformeln angegeben:  $T_{uvw}(P)^{\iota}) = k \ddot{u} r z ester \ Abstand \ (Parameter) \ zweier \ identischer \ Punkte \ auf \ der \ Gitterlinie \ [uvw].$ 

 $I_{hkl}(I) = Inhalt$  eines primitiven Parallelogrammes einer Gitterebene (hkl).

 $e_{uvw}(\mathfrak{h}) = k$ ürzester Abstand von zwei parallelen identischen Gitterlinien [uvw] durch die Gitterpunkte  $P_1$  und  $P_2$ .

 $d_{hkl}(\mathfrak{H}) = k$ ürzester Abstand zweier paralleler identischer Gitterebenen (hkl).

 $V_0(V) = V$ olumen des primitiven Elementarparallelepipeds der 3 Vektoren  $\mathfrak{a}_0$ ,  $\mathfrak{b}_0$ ,  $\mathfrak{c}_0$ .

 $\begin{array}{l} V_p(V) = \text{Volumen eines beliebigen primitiven Parallelepipeds mit den 3 Vektoren} \\ \mathfrak{a}_p = [u_1v_1w_1], \ \mathfrak{b}_p = [u_2v_2w_2], \ \mathfrak{c}_p = [u_3v_3w_3]. \end{array}$ 

 $\begin{array}{c} V = \text{Volumen eines beliebigen nicht (einfach) primitiven Parallelepipeds der} \\ 3 \text{ Vektoren } \mathfrak{a}_i \!=\! [u_1^i v_1^i w_1^i], \ b_i \!=\! [u_2^i v_2^i w_2^i], \ c_i \!=\! [u_3^i v_3^i w_3^i]. \end{array}$ 

g (ω) = Neigungswinkel einer Gitterlinie [uvw] gegen eine Gitterebene (hkl),

 $\omega(\varphi) = \text{Normalenwinkel zweier Gitterebenen } (h_1k_1l_1) \text{ und } (h_2k_2l_2),$ 

 $\eta(\psi) = \text{Winkel zweier Gitterlinien } [u_1v_1w_1] \text{ und } [u_2v_2w_2],$ 

Es gilt mit Einführung der quadratischen Formen, wenn  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  die Achsenlängen sind:

$$\begin{split} Q^{3}_{uvw} = & \frac{a_{0}^{2}}{b_{0}^{2}} u^{2} + v^{2} + \frac{c_{0}^{2}}{b_{0}^{2}} w^{2} + 2 \frac{a_{0}}{b_{0}^{2}} \frac{c_{0}}{b_{0}} uw \cos \beta + 2 \frac{a_{0}}{b_{0}} uv \cos \gamma + 2 \frac{c_{0}}{b_{0}} vw \cos \alpha \\ Q^{2}_{hkl} = & \frac{A_{0}^{2}}{B_{0}^{2}} h^{2} + k^{2} + \frac{C_{0}^{2}}{B_{0}^{2}} l^{2} + 2 \frac{A_{0}}{B_{0}} \frac{C_{0}}{B_{0}} hl \cos B + 2 \frac{A_{0}}{B_{0}} hk \cos C + 2 \frac{C_{0}}{B_{0}} kl \cos A \\ & & \frac{A_{0}}{B_{0}} = \frac{b_{0}}{a_{0}} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \\ & & \frac{C_{0}}{B_{0}} = \frac{b_{0}}{c_{0}} \frac{\sin \gamma}{\sin \beta} \end{split}$$

$$\begin{split} Q^{2} \begin{pmatrix} u_{1} v_{1} w_{1} \\ u_{2} v_{2} w_{2} \end{pmatrix} &= \frac{a_{0}^{2}}{b_{0}^{2}} u_{1} u_{2} + v_{1} v_{2} + \frac{c_{0}^{2}}{b_{0}^{2}} w_{1} w_{2} + \frac{a_{0}}{b_{0}} \frac{c_{0}}{b_{0}} \cos \beta \left( u_{1} w_{2} + u_{2} w_{1} \right) + \\ &+ \frac{a_{0}}{b_{0}} \cos \gamma \left( u_{1} v_{2} + u_{2} v_{1} \right) + \frac{c_{0}}{b_{0}} \cos \alpha \left( v_{1} w_{2} + v_{2} w_{1} \right) \end{split}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Q^2} \begin{pmatrix} \mathbf{h_1 k_1 l_1} \\ \mathbf{h_2 k_2 l_2} \end{pmatrix} &= \frac{\mathbf{A_0^2}}{\mathbf{B_0^2}} \mathbf{h_1 h_2} + \mathbf{k_1 k_2} + \frac{\mathbf{C_0^2}}{\mathbf{B_0^2}} \mathbf{l_1 l_2} + \frac{\mathbf{A_0}}{\mathbf{B_0}} \frac{\mathbf{C_0}}{\mathbf{B_0}} \cos \mathbf{B} \ (\mathbf{h_1 l_2} + \mathbf{h_2 l_1}) + \\ &+ \frac{\mathbf{A_0}}{\mathbf{B_0}} \cos \mathbf{C} \ (\mathbf{h_1 k_2} + \mathbf{h_2 k_1}) + \frac{\mathbf{C_0}}{\mathbf{B_0^2}} \cos \mathbf{A} \ (\mathbf{k_1 l_2} + \mathbf{k_2 l_1}) \end{aligned}$$

 $T_{uvw} = T_{010} \cdot Q_{uvw}$ , wobei  $T_{010} = b_0 = b_0$  die primitive Translation in Richtung der Achse [010].

 $I_{hkl} = I_{010} \cdot Q_{hkl}$ , wobei  $I_{010} = c_0 a_0 \sin \beta$  der Inhalt des primitiven Parallelogrammes der Achsenebene (010) ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die entsprechenden Bezeichnungen bei A. Johnsen (23) sind in Klammer beigefügt.

 $\begin{array}{c} e_{uvw} = T \sin \eta, \text{ wenn } T \text{ der Parameter der durch die Gitterpunkte } P_1 \text{ und } P_2 \\ \text{gelegten Geraden und } &\preceq \eta \text{ deren Winkel mit der Gittergeraden [uvw] ist.} \\ d_{hkl} = V_0/I_{hkl} \text{ oder: } d_{hkl} = d_{010}/Q_{hkl}. \\ V_0 = a_0b_0c_0 \sin \varDelta, \sin^2 \varDelta = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma \\ \text{oder } \sin \varDelta = 2S, \text{ wo } S = \sqrt{\sin s \sin (s - \alpha) \sin (s - \beta) \sin (s - \gamma)}, \ 2s = \alpha + \beta + \gamma. \\ V_p = V_0 \text{ und } V = nV_0 \text{ (n = ganze Zahl).} \\ \text{Ferner: } \cos \omega = Q^2 \begin{pmatrix} h_1k_1l_1 \\ h_2k_2l_2 \end{pmatrix} / Q(h_1k_1l_1) \cdot Q(h_2k_2l_2) \\ \cos \eta = Q^2 \begin{pmatrix} u_1v_1w_1 \\ u_2v_2w_2 \end{pmatrix} / Q(u_1v_1w_1) \cdot Q(u_2v_2w_2) \\ \cos \varrho = \frac{d_{hkl}}{T_{uvw}} \text{ (hu + kv + lw), hu + kv + lw = s = ganze Zahl ^1).} \end{array}$ 

#### 2. Polargitter und reziprokes Gitter.

1. Allgemeines. Während sich die Beschreibung der Lagen und Abstände der Gittergeraden im Raumgitter in mathematisch einfacher und eleganter Weise dadurch ergibt, daß man die Gittergeraden als Verbindungslinien vom Nullpunkt nach den Gitterpunkten (x, y, z) mit den ganzzahligen Parameterwerten u, v, w darstellt (also  $x = a_0 u$ ,  $y = b_0 v$ ,  $z = c_0 w$  für jeden Gitterpunkt), ist dies für die Gitterebenen nicht mehr der Fall. Die Rechnung mit den Weiss'schen Achsenschnitten läßt keine einfache vektorielle Darstellung zu und bringt eine komplizierte Schreibweise der Formeln mit sich (vgl. auch P. P. Ewald 56).

Bereits in den Anfängen der modernen Kristallographie wurde deshalb von Mathematikern und Kristallographen die Kristallberechnung mit Hilfe polarer Achsen eingeführt (Bravais, Grossmann, Gibbs, Liebisch). Diese polaren Achsen a', b', c' stehen senkrecht auf den Achsenebenen der kristallographischen Achsen a, b, c und schließen somit die Polarecke der von den Kristallachsen gebildeten Ecke ein. A. Bravais hat in konsequenter Anwendung des Raumgitterbegriffs das Gebilde des "Polargitters" erfunden, in welchem die Netzebenennormalen des primären Raumgitters die Verbindungslinien vom Nullpunkt nach den Gitterpunkten (x', y', z') des entsprechenden Polargitters aus den Achsen  $a_0'$ ,  $b_0'$ ,  $c_0'$  mit ganzzahligen Parameterwerten h, k, l darstellen (also  $x'=a_0'$ h,  $y'=b_0'$ k,  $z'=c_0'$ l für jeden Gitterpunkt des Polargitters).

Es besteht somit eine durchgehende "duale" Beziehung zwischen den Vektoren (Gittergeraden) des reellen Raumgitters und den Vektoren (Netzebenennormalen) des fiktiven Polargitters. Die Normierung der Längen der primitiven Achsen des Polargitters ist für strukturtheoretische Untersuchungen mehrfach festgesetzt worden<sup>2</sup>).

Reziprokes Gitter nach P. P. Ewald. Durch die Normierung der Achsen  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  des Polargitters in der Form:

<sup>1)</sup> Betreffs der Ableitung der Formeln vgl. z. B. A. Johnsen l. c. Die Formeln eignen sich in dieser Schreibweise besonders für den praktischen Gebrauch bei der Auswertung der Diagramme, so daß eine Wiedergabe hier angebracht sein dürfte.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Literatur über das Polargitter vgl. A. Johnsen l. c. S. 31. Über die Normierung der Dimensionen der polaren Achsen vgl. P. P. EWALD (56).

$$\begin{split} \mathfrak{a_0'} &= \frac{1}{V_0} [\mathfrak{b_0c_0}], \ \mathfrak{b_0'} = \frac{1}{V_0} [\mathfrak{c_0a_0}], \ \mathfrak{c_0'} = \frac{1}{V_0} [\mathfrak{a_0b_0}] \ \text{oder} \ \mathfrak{a_0'} = \frac{\mathfrak{b_0c_0}\sin\alpha}{V_0} = \\ &= \frac{1}{\mathfrak{a_0}} \frac{\sin\alpha}{\sin\alpha} = \frac{1}{\mathfrak{d_{100}}} \ \text{usw.}, \end{split}$$

so daß die Achsensysteme  $\mathfrak{a}_0$ ',  $\mathfrak{b}_0$ ',  $\mathfrak{c}_0$ ' und  $\mathfrak{a}_0$ ,  $\mathfrak{b}_0$ ,  $\mathfrak{c}_0$  in einem reziproken Verhältnis zueinander stehen, erreicht Ewald eine durchgehende Reziprozität zwischen Primärgitter und Polargitter (56). Das reziproke Gitter des reziproken Gitters ist wieder das ursprüngliche Raumgitter bis auf eine Inversion am Anfangspunkt. Auch die Volumina entsprechender Parallelepipede  $V_0$  und  $V_0$ ' sind reziprok. Da die Kanten  $\mathfrak{a}_0$ ,  $\mathfrak{b}_0$ ,  $\mathfrak{c}_0$  der Elementarzelle die Dimension einer Länge haben, bekommen die Kanten des reziproken Gitters die Dimension 1: Länge.

#### a) Eigenschaften des reziproken Gitters in Beziehung zum Raumgitter.

Das reziproke Gitter eines allgemeinsten Raumgitters mit Basis unterscheidet sich von den reziproken Gittern eines Teilgitters im allgemeinen nicht durch die Einfügung neuer Gitterpunkte, sondern durch die den Punkten beigelegten Gewichte (vgl. S. 163). Solange es uns nicht auf die Gesamtbeschreibung des allgemeinsten Gitters nach Lage und Belastung der Zwischenebenen und die Art der Basisgruppe, sondern nur auf seine geometrische Gestalt (Kantenlängen und Winkel), die Raumgruppe und die Indizes der Netzebenen ankommt, brauchen wir auf die Gewichte der Gitterpunkte des reziproken Gitters keine Rücksicht zu nehmen, sondern nur die geometrischen Verhältnisse zu untersuchen 1).

Das reziproke Gitter hat folgende wichtige Eigenschaften 1. der Fahrstrahl nach einem Punkt  $P_{hkl}$  des reziproken Gitters steht senkrecht auf der zugehörigen Netzebenenparallelschar (hkl) des Raumgitters 2. die Länge des Fahrstrahles  $\overrightarrow{OP}$  nach dem ersten Gitterpunkt in der gegebenen Normalenrichtung ist gleich dem reziproken Netzebenenabstand 1/d. 3. Die Koordinaten eines Punktes im reziproken Gitter sind  $x' = a_0$ 'h,  $y' = b_0$ 'k,  $z' = c_0$ 'l, also proportional zu den Indizes der zugehörigen Netzebene;  $(a_0$ ',  $b_0$ ',  $c_0$ ' sind die Längen von 3 primitiven Translationen des reziproken Gitters).

## b) Konstruktionen im reziproken Gitter.

## α) Darstellung durch ebene Schnitte.

An Stelle der umständlichen räumlichen Konstruktion des reziproken Gitters empfiehlt sich die Zerlegung des reziproken Gitters

¹) Die engen Beziehungen des Polargitters zur gnomonischen Projektion sind daraus ersichtlich, daß jeder Vektor im Polargitter seiner Richtung nach eine mügliche Netzebenennormale darstellt. Die Projektion der Gitterpunkte des Polargitters auf eine Ebene ist mit der gnomonischen Projektion der Kugelpole aller Netzebenennormalen auf die gleiche Ebene identisch (vgl. 23).

in Ebenen durch eine Achse des Gitters, nach den Regeln der darstellenden Geometrie. Vorausgesetzt ist, daß die Kantenlängen  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $(bzw. a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ , (S. 166) und die Achsenwinkel dreier primitiver Translationen  $\overrightarrow{OP}_1$ ,  $\overrightarrow{OP}_2$ ,  $\overrightarrow{OP}_3$  im reziproken Gitter gegeben sind.

Man konstruiert z. B. in den Achsenebenen  $(b_0, c_0')$  und  $(b_0, a_0')$  Netze mit den Identitätsperioden  $OP_1 = a_0'$  (oder  $a_0''$ ),  $OP_2 = b_0'$  (oder  $b_0''$ ),  $OP_3 = c_0'$  (oder  $c_0''$ ) und  $P_2OP_3 = b_0'$   $c_0' = a'$ ,  $P_3OP_1 = c_0'$   $a_0' = b'$  und  $P_1OP_2 = a_0'$   $a_0'$   $b'_0 = b'$  und durch additive (bzw. subtraktive) Zusammensetzung der Vektoren  $a_0'$ ,  $b_0'$ ,  $c_0'$  die Punktnetze in den anderen Ebenen des reziproken Gitters (vgl. A. Johnsen 23).

## β) Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Drehachse.

Für die Anwendung in der Praxis bequemer ist die senkrechte Projektion  $Q_i$  der Punkte des reziproken Gitters  $P_i$  auf die zur Drehachse senkrechte Ebene (Schichtebene s — o), insbesondere dann, wenn die Drehachse einer kristallographischen Richtung [uvw] mit dem Parameter  $T_{uvw}$  oder einer Netzebenennormale parallel ist.

In der Figur 19 ist die Projektion des reziproken Gitters von Adular auf die Ebene 1 zur b-Achse durch (000) in der Normierung des Verfassers (vgl. S. 166) bei Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung gezeichnet (a $_{0}$ " = R $_{0}$  sin  $\alpha_{100}$  = 22,85 mm, b $_{0}$ " = R $_{0}$  sin  $\alpha_{010}$  = 13,85 mm, c $_{0}$ " = R $_{0}$  sin  $\alpha_{001}$  = 27,12 mm,  $\alpha'$  =  $\gamma'$  = 90°,  $\beta'$  = 63°57′, R $_{0}$  = 500 mm,  $\lambda(K_{\alpha})$  = 0,70712 Å). Wegen der Zentrosymmetrie des reziproken Gitters um den Punkt (000) wurde nur die eine Hälfte der Projektion wiedergegeben. Es wurden nur die Indices (hkl) bei den Punkten angeschrieben, wo h, k beide gerade sind. Der Index k bezeichnet die 0,  $\pm$  1,  $\pm$  2 . . . Schichtebene 1 zur b-Achse.

Diese Projektion des reziproken Gitters ergibt nach Einzeichnung der Ausbreitungskugel einen guten Überblick über die möglichen Interferenzen, wie auf S. 239 näher ausgeführt wird.

## γ) Umklappung (Zusammenklappung) des reziproken Gitters um die Drehachse in eine Meridianebene (Indizesfeld).

Das Schichtliniendiagramm (vgl. S. 169) versinnbildlicht die Zusammenklappung des reziproken Gitters in die Meridianebene, welche senkrecht auf der Ebene durch Primärstrahl und Drehachse steht. Dies geht daraus hervor, daß bei der Drehung die Poldistanzen  $\varrho_{hkl}$  zur Drehachse und die  $d_{hkl}$ -Werte konstant erhalten bleiben. Zum Vergleich der beobachteten Größen ( $\alpha_{hkl}$  bzw.  $d_{hkl}$  und  $\varrho_{hkl}$  mit den mit Hilfe des reziproken Gitters ermittelten Werten kann diese Umklappung mit Hilfe der Projektion auf die Ebene senkrecht zur Drehachse in folgender Weise graphisch ausgeführt werden:

Man trägt die Fahrstrahlen nach den Projektionspunkten  $Q_i$  des reziproken Gitters auf einer horizontalen Achse auf. An jeden Punkt  $Q_i$  schreibt man die zu-

gehörige Schichtliniennummer  $S=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3$  und ermittelt die Schnittpunkte  $P_i$ , mit den durch die Fußpunkte  $Q_i$  gelegten Parallelen zur Drehachse. Dann ist je nach Wahl der Achsen des reziproken Gitters  $(\mathfrak{a_0},\mathfrak{b_0},\mathfrak{c_0})$  oder  $(\mathfrak{a_0},\mathfrak{b_0},\mathfrak{c_0})$  (vgl.S.166) der Abstand  $OP_i=\frac{1}{d_{hkl}}$ , bzw.  $=R_0\sin\alpha_i$  und  $\Rightarrow P_iOQ_i=90^o-e_{hkl}$ , also unmittelbar mit dem Diagramm vergleichbar. Wir bezeichnen die Zusammenklappung des reziproken Gitters in die genannte Ebene als "Indizesfeld".

Begrenzung des Indizesfeldes. Für die praktischen Anwendungen kommt nur ein Ausschnitt aus dem unendlich ausgedehnten Indizesfeld in Betracht, dessen Begrenzung einerseits von der Wellenlänge, den Gitterkonstanten, dem Einfallswinkel und maximalen Drehwinkel, andererseits von den Größenverhältnissen der photographischen Kamera abhängig ist.

Die Zahl der Schichtlinien, welche bei gegebener Wellenlänge  $(\lambda)$ , Identitätsperiode in Richtung der Drehachse  $(T_{\rm uvw})$ , Einfalls-  $(\varrho_{\rm s})$  und Austrittswinkel  $(\varrho_{\rm R})$  auftreten, ist nach der Schichtlinienbedingung (vgl. S. 168): s =  $\frac{T}{\lambda}$  (cos  $\varrho_{\rm R} + \cos \varrho_{\rm s}$ ). Die maximale Schichtlinienzahl (s = 2 T/\lambda) würde bei streifendem Einfall ( $\varrho_{\rm s} = 0$ ) und Austritt ( $\varrho_{\rm R} = 0$ ) der Strahlen entstehen, was aber in der Praxis nicht verwirklicht werden kann. Bei streifendem Austritt des Interferenzstrahles ( $\varrho_{\rm R} = 0$ ) nimmt die Schichtlinienzahl mit zunehmendem Einfallswinkel ( $\varrho_{\rm s}$ ) nach der Formel: s =  $\frac{T}{\lambda}$  (1 + cos  $\varrho_{\rm s}$ ) vom Werte: s = 2 T/\lambda bis auf den Wert: s = 0 ab, wenn beide Strahlen in einer Richtung liegen. Für senkrechten Einfall des Primärstrahles ( $\varrho_{\rm s} = 90^{\rm o}$ ) ist die maximale Schichtlinienzahl s = T/\lambda, also um so größer, je größer die Identitätsperiode im Verhältnis zur Wellenlänge ist (M. Polanyi und K. Weissenberg (38)). Mit Hilfe der Projektion der Ausbreitungskugel läßt sich die maximale Schichtlinienzahl auch leicht graphisch ermitteln.

Die Begrenzung des Indizesfeldes in Richtung der Drehachse ist dadurch gegeben, daß von den möglichen Schichtlinien gewöhnlich nur eine beschränkte Zahl von der photographischen Platte (bzw. Film) aufgefangen werden, je nach der Plattengröße und dem Plattenabstand (R) und dem Einfallswinkel des Primärstrahles zur Achse. Die radiale Begrenzung des Indizesfeldes würde bei voller Drehung um 360° durch den reziproken Abstand 1/d = 1/2 oder in der S. 166 angegebenen Normierung durch einen Kreis mit dem Radius Ro (= 500 mm) um 0' gegeben sein, der dem Durchmesser der Ausbreitungskugel entspricht. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Durchmesser der Ausbreitungskugel ein ganzzahliges Vielfache eines reziproken Gitterabstands (bzw. von  $R_0 \sin \alpha$ ) ist, ist aber sehr gering: meistens wird ein in der Nähe liegender Projektionspunkt im Innern der Ausbreitungskugel die Richtung des Grenzstrahls (a < 90° nahe 90°) ergeben. Bei der Drehung um eine Normalenrichtung wird demnach tatsächlich die Begrenzung des Indizesfeldes von dem Kreis:  $(\varrho = R_0 \sin \alpha_{max})$ gebildet, der dem größtmöglichen Glanzwinkel ( $\alpha_{\max}$ ) entspricht. Bei der Drehung um eine Zonenachse können die schrägen Gittergeraden des reziproken Gitters die Ausbreitungskugel mit wachsender Schichthöhe unter größerem Glanzwinkel schneiden, als die O-te Schicht, die Begrenzung würde dann von Schichtlinien II. Art gebildet, wie es im Photogramm Fig. 23 zu erkennen ist, wenn man einen geschlossenen Film

Bei beschränktem Drehwinkel ( $\psi_{\max} \leq 30^{\circ}$ ) wird die radiale Begrenzung durch den Kreis um O' mit dem Radius:  $\varrho_{\max} = R_0 \sin \psi_{\max}$  (in der S. 166 angegebenen Normierung) gebildet, falls die Größenverhältnisse der photographischen Platte bzw.

des Films ausreichend sind. Durch den maximalen Drehwinkel wird auch die Zahl der Gitterpunkte beschränkt, die in die Ausbreitungskugel eintreten können. Sei  $\Phi_{hkl}$  der Winkel, den der Radiusvektor nach dem Projektionspunkt ( $Q_i$ ) der Netzebene (hkl) in der zur Drehachse senkrechten Projektion des reziproken Gitters mit der x-Achse einschließt, so ist die Reflexion nur dann reell, wenn der entsprechende Projektionspunkt ( $P_i$ ) im Indizesfeld innerhalb des Kreises durch O' mit dem Radius

 $\varrho_{
m hkl} = rac{R_0}{2} \sin arphi_{
m hkl}$  liegt. Jede Meridianebene durch 0' ergibt daher einen bestimmten

"Grenzkreis", der die Schichtlinien II. Art nach oben zu beschränkt. Die Konstruktion ist leicht graphisch ausführbar (vgl. Fig. 20) und läßt erkennen, warum bei den "senkrechten" Aufnahmen, in der Nähe der Drehachse keine Interferenzpunkte auftreten. (Besonders anschaulich geht dies aus Fig. 23, 26 hervor.) Bei schiefen Aufnahmen schneiden die Grenzkreise die z'-Achse in einem weiteren Punkt, so daß auch Interferenzen nahe der Drehachse reell werden (vgl. Fig. 46 und S. 244).

In der Fig. 20 ist das "Indizesfeld" für das Adulargitter konstruiert, welches bei Drehung um 30° um die Normalenrichtung (001) und bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zustandekommt (vgl. S. 246).

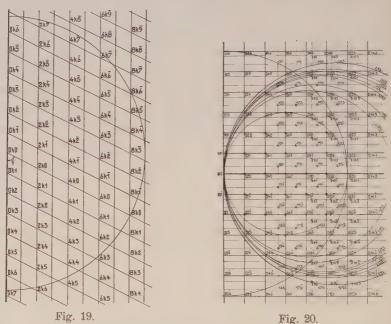


Fig. 19. Projektion eines Ausschnittes des reziproken Gitters von Adular bei Drehung um die b-Achse. Projektion auf die Ebene senkrecht zur Drehachse (Äquatorebene). Der Index  $k=0,\pm 1,\pm 2\ldots$  bezeichnet zugleich die Nummern der einzelnen aufeinanderfolgenden Schichtebenen des reziproken Gitters parallel (010).

Fig. 20. Projektion eines Ausschnittes des reziproken Gitters von Adular bei Drehung um die Normale der (001)-Ebene. Projektionsebene = Meridianebene senkrecht zum Primärstrahl. Maximaler Drehwinkel 30°. Grenzkreise der verschiedenen Meridianebenen des reziproken Gitters eingezeichnet. Der Kreis um (000) entspricht einem maximalen Glanzwinkelbereich von 18°.

#### c) Mathematische Beziehungen zwischen Raumgitter und reziprokem Gitter.

#### α) Winkelbeziehungen.

Da die Kanten ao', bo', co' des reziproken (primitiven) Elementarkörpers die Polarecke zu den Kanten ao, bo, co des Raumgitter-Elementarkörpers bilden, gelten die folgenden kristallographischen Beziehungen zwischen den Winkeln: (Vgl. z. B. Liebisch, Geometrische Kristallographie usw.) Sind  $\nearrow \alpha$ ,  $\nearrow \beta$ ,  $\nearrow \gamma$  die Kantenwinkel,  $\nearrow A$ ,  $\nearrow$ B,  $\nearrow$ C die Normalenwinkel der Achsenebenen des Raumgitters;  $\nearrow \alpha'$ ,  $\nearrow \beta'$ ,  $\nearrow \gamma'$ , und A', B', C', die entsprechenden Winkel im reziproken Gitter, so bestehen die Winkelbeziehungen:

$$\alpha' = A$$
  $A' = \alpha$   $\alpha = A'$   $A = \alpha'$   
 $\beta' = B$   $B' = \beta$   $\beta = B'$   $B = \beta'$   
 $\gamma' = C$   $C' = \gamma$   $\gamma = C'$   $C = \gamma'$ 

Es ist

$$-\cos A \sin \beta \sin \gamma = \cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma = \cos A' - \cos B' \cos C' = \cos \xi \\ -\cos B \sin \gamma \sin \alpha = \cos \beta - \cos \gamma \cos \alpha = \cos B' - \cos C' \cos A' = \cos \eta \\ -\cos C \sin \alpha \sin \beta = \cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta = \cos C' - \cos A' \cos B' = \cos \zeta$$

entsprechend

$$-\cos A' \sin \beta' \sin \gamma' = \cos \alpha' - \cos \beta' \cos \gamma' = \cos A - \cos B \cos C = \cos \xi'$$

$$-\cos B' \sin \gamma' \sin \alpha' = \cos \beta' - \cos \gamma' \cos \alpha' = \cos B - \cos C \cos A = \cos \eta'$$

$$-\cos C' \sin \alpha' \sin \beta' = \cos \gamma' - \cos \alpha' \cos \beta' = \cos C - \cos A \cos B = \cos \xi'$$

ferner

$$\sin \alpha' \sin \Delta = \sin \alpha \sin \Delta'$$
,  $\sin A' \sin \Delta' = \sin A \sin \Delta$   
 $\sin \beta' \sin \Delta = \sin \beta \sin \Delta'$ ,  $\sin B' \sin \Delta' = \sin B \sin \Delta$   
 $\sin \gamma' \sin \Delta = \sin \gamma \sin \Delta'$ ,  $\sin C' \sin \Delta' = \sin C \sin \Delta$ 

wobei

$$\sin \Delta = 2\sqrt{\sin s \sin (s - \alpha) \sin (s - \beta) \sin (s - \gamma)}, \ 2s = \alpha + \beta + \gamma$$
$$\sin \Delta' = 2\sqrt{-\cos \sigma \cos (\sigma - A) \cos (\sigma - B) \cos (\sigma - C)}, \ 2\sigma = A + B' + C$$

die Eckensinusse des Raumgitters und der Polarecke sind.

Es sei bemerkt, daß die Winkelbeziehungen der Polarecke zur ursprünglichen Ecke in der Form geschrieben werden können:

$$\cos(\alpha \alpha') = \sin \Delta/\sin \alpha$$
,  $\cos(\alpha' b) = \cos(\alpha' c) = 0$   
 $\cos(bb') = \sin \Delta/\sin \beta$ ,  $\cos(b'c) = \cos(b'\alpha) = 0$   
 $\cos(cc') = \sin \Delta/\sin \gamma$ ,  $\cos(c'\alpha) = \cos(c'b) = 0$ 

Mit Hilfe dieser Beziehungen lassen sich folgende bei der Auswertung der Drehkristalldiagramme vorkommende Aufgaben lösen.

1. Gegeben eine Gittergerade [uvw], ( $T_{uvw} = Parameter$ ) mit den Winkeln ( $\omega_i$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ) zu den Raumgitterachsen  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $c_0$ . Gesucht ihre Winkel ( $\omega_1$ ',  $\omega_2$ ',  $\omega_3$ ') mit den Achsen ao', bo', co', des reziproken Gitters.

$$\begin{array}{l} \cos \omega_1{}' = P_1/\sin \alpha \sin \varDelta, \quad P_1 = \cos \omega_1 \sin^2 \!\!\! \alpha - \cos \omega_2 \cos \xi - \cos \omega_3 \cos \eta \\ \cos \omega_2{}' = P_2/\sin \beta \sin \varDelta, \quad P_2 = \cos \omega_2 \sin^2 \!\!\! \beta - \cos \omega_3 \cos \xi - \cos \omega_1 \cos \xi \\ \cos \omega_3{}' = P_3/\sin \gamma \sin \varDelta, \quad P_3 = \cos \omega_3 \sin^2 \!\!\! \gamma - \cos \omega_1 \cos \eta - \cos \omega_2 \cos \xi \end{array}$$

$$\begin{split} & \omega_{1}{}', \; \omega_{2}{}', \; \omega_{3}{}' \; \text{berechnen sich aus [uvw] gemäß:} \\ & \cos \omega_{1}{}' = \frac{a_{0}\,u}{T_{uvw}} \cdot \frac{\sin \varDelta}{\sin \alpha}, \; \cos \omega_{2}{}' = \frac{b_{0}\,v}{T_{uvw}} \cdot \frac{\sin \varDelta}{\sin \beta}, \; \cos \omega_{3}{}' = \frac{c_{0}\,w}{T_{uvw}} \cdot \frac{\sin \varDelta}{\sin \gamma}. \end{split}$$

Umgekehrt berechnen sich  $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$  oder [u, v, w] nach den Formeln:

Es ist: 
$$\cos \omega_1 = P_1{}'/\sin \alpha' \sin \alpha'$$
,  $P_1{}' = \cos \omega_1{}' \sin^2 \alpha' - \cos \omega_2{}' \cos \zeta' - \cos \omega_3{}' \cos \gamma'$   
 $\cos \omega_2 = P_2{}'/\sin \beta' \sin \alpha'$ ,  $P_2{}' = \cos \omega_2{}' \sin^2 \beta' - \cos \omega_3{}' \cos \xi' - \cos \omega_1{}' \cos \zeta'$   
 $\cos \omega_3 = P_3{}'/\sin \gamma' \sin \alpha'$ ,  $P_3{}' = \cos \omega_3{}' \sin^2 \gamma' - \cos \omega_1{}' \cos \gamma' - \cos \omega_2{}' \cos \xi'$ 

$$\text{ and auch } \cos \omega_1 = \frac{a'u'}{T'} \; \frac{\sin \varDelta'}{\sin \alpha'}, \; \cos \omega_2 = \frac{b'v'}{T'} \; \frac{\sin \varDelta'}{\sin \beta'}, \; \cos \omega_3 = \frac{c'w'}{T'} \frac{\sin \varDelta'}{\sin \gamma'}$$

$$w_0: T'^2 = a_0'^2 u'^2 + b_0'^2 v'^2 + c_0'^2 w'^2 + 2 a_0, b_0, u' v' \cos \gamma' + 2 b_0' c_0' v' w' \cos \alpha' + 2 c_0' u' v' w' u' \cos \beta' \text{ ist.}$$

2. Gegeben eine Netzebene (hkl) ( $d_{hkl}$  = kleinster Abstand). Winkel der Normalenrichtung mit den Achsen des Raumgitters ( $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$ ), mit den Achsen des reziproken Gitters ( $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$ ). Gesucht ( $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$ ) wenn (hkl) gegeben und umgekehrt ( $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$ ), wenn ( $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$ ) gegeben. Es ist nach S. 154 oben  $d_{hkl} \cos \overline{\omega}_1 = a h$ ,  $d_{hkl} \cos \overline{\omega}_2 = b k$ ,  $d_{hkl} \cos \overline{\omega}_3 = c l$ , mithin findet man  $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$ , nach den obigen Formeln, wenn die Werte von  $\cos \overline{\omega}_1$ ,  $\cos \overline{\omega}_2$ ,  $\cos \overline{\omega}_3$  eingesetzt und  $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$  mit den  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  identifiziert werden. Die Winkel  $\overline{\omega}_1$ ,  $\overline{\omega}_2$ ,  $\overline{\omega}_3$  findet man ebenfalls aus obiger Formel (s. o.).

#### β) Parameterbeziehungen.

Gemäß der Definition S. 155 drücken sich die Ewald'schen reziproken Achsen  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ , durch die Achsen  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  und Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  des Raumgitters aus in der Form:  $a_0$ '= $[b_0, c_0]/V_0$ ,  $b_0$ '= $[c_0 a_0)/V_0$ ,  $c_0$ '= $[a_0 b_0]/V_0$  und umgekehrt:

 $a_0 = [b_0' c_0']/V_0', b_0 = [c_0' a_0']/V_0', c_0 = [a_0' b_0']/V_0'$ 

wobei

$$\begin{array}{l} V_0 = (a_0 \, [b_0 \, c_0]) = \ldots \ldots = a_0 \, b_0 \, c_0 \sin \mathcal{A} \text{ und} \\ V_0' = (a_0' \, [b_0' \, c_0']) = \ldots \ldots = a_0' \, b_0' \, c_0' \sin \mathcal{A}' \text{ die} \end{array}$$

Volumina der entsprechenden Parallelepipede sind und gemäß Definition  $V_0 V_0' = 1$  ist. Die Kantenlängen des reziproken Gitters sind demnach:

$$\begin{cases} a_0' = b_0 c_0 \sin \alpha / a_0 b_0 c_0 \sin \Delta = \frac{1}{a_0} \frac{\sin \alpha}{\sin \Delta} = \frac{1}{d_{100}} \\ b_0' = c_0 a_0 \sin \beta / a_0 b_0 c_0 \sin \Delta = \frac{1}{b_0} \frac{\sin \beta}{\sin \Delta} = \frac{1}{d_{010}} \\ c_0' = a_0 b_0 \sin \gamma / a_0 b_0 c_0 \sin \Delta = \frac{1}{c_0} \frac{\sin \gamma}{\sin \Delta} = \frac{1}{d_{001}} \end{cases}$$

und umgekehrt:

$$\begin{cases} a_0 = \frac{1}{a_0'} & \frac{\sin \alpha'}{\sin \beta'} \\ b_0 = \frac{1}{b_0'} & \frac{\sin \beta'}{\sin \beta'} & (Vgl. \ die \ Gleichungen \ S. \ 159.) \\ c_0 = \frac{1}{c_0'} & \frac{\sin \gamma'}{\sin \beta'} \end{cases}$$

### y) Koordinatentransformation.

Die Koordinaten eines Punktes (x, y, z) bezüglich der Raumgitterachsen  $(a_0, b_0, c_0)$  (Fig. 21) transformieren sich in die Koordinaten (x', y', z') bezüglich der reziproken Achsen  $(a_0', b_0', c_0')$  wie folgt:

Es ist: 
$$x = \frac{\sin \alpha'}{\sin \alpha'} (x' + y' \cos \gamma' + z' \cos \beta'), \quad x' = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha} (x + y \cos \gamma + z \cos \beta)$$

$$y = \frac{\sin \beta'}{\sin \alpha'} (y' + z' \cos \alpha' + x' \cos \gamma'), \quad y' = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} (y + z \cos \alpha + x \cos \gamma)$$

$$z = \frac{\sin \gamma'}{\sin \alpha'} (z' + x' \cos \beta' + y' \cos \alpha'), \quad z' = \frac{\sin \gamma}{\sin \alpha} (z + x \cos \beta + y \cos \alpha).$$

Für  $\frac{\sin \alpha'}{\sin \alpha'} = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha}$  usw. kann auch aa' bzw. bb' bzw. cc' geschrieben werden gemäß S. 159.

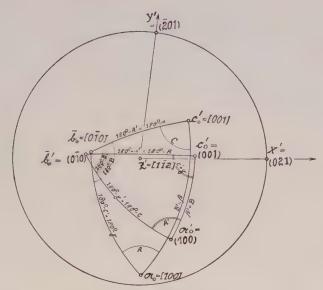


Fig. 21.

Stereographische Projektion der verschiedenen Achsensysteme.
a) des Raumgitters:  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ; b) des reziproken Gitters;  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  (Polarecke);
c) der Achsen  $\bar{a}' = x' = (021)$ ,  $\bar{b}' = (02$ 

## C. Geometrische Optik der Röntgenstrahlen.

## 1. Raumgitter und Röntgenstrahlen.

## a) Allgemeines.

Die Grundformeln der Röntgenoptik der Kristalle sind erstmalig von M. V. Laue (1912) entwickelt worden (1, 21). Legt man durch den Kristallmittelpunkt ein rechtwinkliges Koordinatensystem x, y, z, so lauten die Bedingungen für das Zustandekommen eines Interferenzmaximums:

$$\begin{array}{l} \mathbf{a_{1x}} \; (\mathbf{a_0} - \mathbf{a}) + \mathbf{a_{1y}} \; (\mathbf{\beta_0} - \mathbf{\beta}) + \mathbf{a_{1z}} \; (\mathbf{\gamma_0} - \mathbf{\gamma}) = \mathbf{h_1} \; \lambda \\ \mathbf{a_{2x}} \; (\mathbf{a_0} - \mathbf{a}) + \mathbf{a_{2y}} \; (\mathbf{\beta_0} - \mathbf{\beta}) + \mathbf{a_{2z}} \; (\mathbf{\gamma_0} - \mathbf{\gamma}) = \mathbf{h_2} \; \lambda \\ \mathbf{a_{3x}} \; (\mathbf{a_0} - \mathbf{a}) + \mathbf{a_{3y}} \; (\mathbf{\beta_0} - \mathbf{\beta}) + \mathbf{a_{3z}} \; (\mathbf{\gamma_0} - \mathbf{\gamma}) = \mathbf{h_3} \; \lambda \end{array}$$

 $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$  Richtkosinus des Primärstrahles,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  Richtkosinus des Interferenzstrahles,  $\alpha_{ix}$ ,  $\alpha_{iy}$ ,  $\alpha_{iz}$  (i=1,2,3) die Projektionen der Kristallachsen  $\alpha$ ,  $\beta$ , c auf die rechtwinkligen Achsen x, y, z;  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  drei ganze Zahlen (Ordnungszahlen der Interferenz),  $\lambda$  die Wellenlänge des Primärstrahles).

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

#### b) Raumgitter und quadratische Form.

Das Gleichungssystem liefert nach  $(\alpha_0 - \alpha)$ ,  $(\beta_0 - \beta)$ ,  $(\gamma_0 - \gamma)$  aufgelöst die Werte

$$\alpha_0 - \alpha = \lambda \frac{A_1}{A}$$
  $\beta_0 - \beta = \lambda \frac{A_2}{A}$   $\gamma_0 - \gamma = \lambda \frac{A_3}{A}$ 

wo  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  die folgenden Determinanten sind:

Hieraus folgt durch Quadrieren und Addieren für die Grundwellenlänge  $\lambda$  die Formel:  $\lambda=2\sin\alpha\cdot\varDelta/\sqrt{J_1^2+J_2^2+J_3^2}$ , wo  $2\alpha$  der vom Primärstrahl und Sekundärstrahl eingeschlossene Winkel ist. Die Berechnung des Ausdruckes  $\sqrt{J_1^2+J_2^2+J_3^2}$  ergibt, daß er mit dem Flächeninhalt  $J=I_{h_1h_2h_3}$  eines primitiven Parallelogrammes der Netzebene  $h_1h_2h_3$  identisch ist. Die Formel für die Wellenlänge des Interferenzstrahles wird somit:  $\lambda=\frac{2\,V_0}{I}\,\sin\alpha$ , wo  $V_0$  der Inhalt des von den drei Vektoren  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  gebildeten primitiven Elementar-Parallelepipeds ist. Diese Formel ist identisch mit der von Bragg unter Annahme der Spiegelung des Primärstrahles an den Netzebenen des Kristalles abgeleiteten Formel:  $\lambda=2\,\mathrm{d}\sin\alpha$ , wenn die auf S. 154

gegebenen Zusammenhänge berücksichtigt werden (vgl. 21, 57). Die Laue'schen

Ordnungszahlen  $(h_1h_2h_3)$  sind mit den gewöhnlichen Miller'schen Indizes (hkl) bis auf einen gemeinsamen Faktor (n=Ordnungszahl) identisch. Der Glanzwinkel  $(\theta=\alpha)$  berechnet sich vermittels der quadratischen Form:  $\sin^2\alpha = \frac{4\lambda^2 \ I^2}{V_0{}^2} = k_{11}h_1{}^2 + k_{22}h_2{}^2 + k_{33}h_3{}^2 + 2\,k_{23}h_2h_3 + 2\,k_{31}h_3h_1 + 2\,k_{12}h_1h_2$ 

deren Koeffizienten  $k_{11}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{33}$ ,  $k_{23}$ ,  $k_{31}$ ,  $k_{12}$  mit den Gitterkonstanten des Raumgitters in folgender Weise zusammenhängen (vgl. 5), wenn man den Wert von  $I^2$  nach S. 153 einsetzt:

$$\begin{aligned} k_{11} &= \frac{\lambda^2}{4 \, a_0^{\ 2}} \frac{\sin^2\!\alpha}{\sin^2\!\omega} \quad k_{22} = \frac{\lambda^2}{4 \, b_0^{\ 2}} \frac{\sin^2\!\beta}{\sin^2\!\omega} \quad k_{33} = \frac{\lambda^2}{4 \, c_0^{\ 2}} \frac{\sin^2\!\gamma}{\sin^2\!\omega} \\ k_{12} &= -\frac{\lambda^2}{4 \, a_0^{\ b_0}} \frac{\sin\alpha\sin\beta\cos C}{\sin^2\!\omega} \quad k_{23} = -\frac{\lambda^2}{4 \, b_0^{\ c_0}} \frac{\sin\beta\sin\gamma\cos \Delta}{\sin^2\!\omega} \\ k_{31} &= -\frac{\lambda^2}{4 \, c_0^{\ a_0}} \frac{\sin\gamma\sin\alpha\cos B}{\sin^2\!\omega} . \end{aligned}$$

Umgekehrt findet man die  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  aus dem Koeffizienten der quadratischen Form vermittels:

$$\begin{split} &a_0 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{A_{23}}{\varkappa}}, \; \sin \alpha = \sqrt{\frac{\varkappa \, k_{11}}{A_{12} \, A_{13}}}, \; A_{12} = k_{11} \, k_{22} - k_{12}^2 \\ &b_0 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{A_{13}}{\varkappa}}, \; \sin \beta = \sqrt{\frac{\varkappa \, k_{22}}{A_{23} \, A_{21}}}, \; A_{23} = k_{22} \, k_{33} - k_{23}^2 \\ &c_0 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{A_{12}}{\varkappa}}, \; \sin \gamma = \sqrt{\frac{\varkappa \, k_{33}}{A_{31} \, A_{33}}}, \; A_{31} = k_{33} \, k_{11} - k_{13}^2, \; \sin \mathcal{J} = \frac{\varkappa}{\sqrt{A_{12} \, A_{23} \, A_{31}}} \end{split}$$

## 2. Reziprokes Gitter und Röntgenstrahlen.

#### a) Allgemeines.

Das reziproke Gitter eines zusammengesetzten Gitters ist nach P. P. EWALD das gleiche, wie für eines seiner einfachen Teilgitter, nur sind seinen Punkten verschiedene Gewichte (G) beigelegt, welche den Abstandsfolgen und die verschiedenen Belastungen der nichtidentischen Ebenen einer Parallelschar von Netzebenen entsprechen. Die Forderung der Periodizität und der Reziprozität bestimmen den Charakter dieser Gewichtsfunktion im reziproken Gitter völlig eindeutig. Für das vorwärts-reziproke Gitter hat die Gewichtsfunktion die Form

$$G=\frac{1}{V}\sum_s A_s \, e^{2\pi i \, (\beta r_g)},$$
 für das rückwärts-reziproke Gitter die Form:

$$\overline{G} = \frac{1}{V} \sum_{s} A_s e^{-2\pi i \cdot br_s / 1}$$
 (vgl. S. 155 und lit. 56). Es ergibt sich das

interessante Resultat, daß die Gewichtsfunktion des reziproken Gitters (und zwar des rückwärts-reziproken Gitters) mit der aus der Theorie der Röntgeninterferenzen bekannten Struktur-Amplitude (vgl. S. 175) identisch ist. Darin liegt die große praktische Bedeutung des verallgemeinerten reziproken Gitters für die Darstellung und Verwertung der Ergebnisse der Röntgenaufnahmen der Kristalle.

P. P. EWALD (56) hat auch bereits einen Weg angedeutet, wie aus den Röntgeninterferenzen über das einfache und das mit Gewichten versehene verallgemeinerte reziproke Gitter das zusammengesetzte Primärgitter auf rein mathematisch-algebraische Weise zwangsläufig gefunden werden könnte. Neuerdings ist von R. J. Havighurst (53) eine Methode zur Ermittlung der Gewichtsfunktion aus den beobachteten Intensitäten mit Hilfe von Fourierreihen angegeben und von W. L. Bragg und J. West bei der Strukturbestimmung von Beryll verwendet worden (54).

#### b) Konstruktion der Interferenzstrahlen im reziproken Gitter.

## a) Ewald'sche Kugelkonstruktion der Interferenzstrahlen.

Die drei skalaren Gleichungen S. 161 lassen sich in eine völlig äquivalente Vektorgleichung zusammenfassen, die besagt, daß von allen Vektoren 🎗 durch die Gitterpunkte des reziproken Gitters diejenigen

Interferenzmaxima darstellen, für die der Differenzvektor  $(\Re_{\mathfrak{h}} - \mathfrak{k}_1) \frac{1}{2\pi}$  gleich dem Fahrstrahl  $\mathfrak{h} = \mathrm{OP}$  im reziproken Gitter wird.

Daraus ergibt sich folgende einfache Konstruktion für die Richtung der Interferenzmaxima (Ewald'sche Kugelkonstruktion 58), Fig. 22. Man trägt von einem Punkt 0 des reziproken Gitters, der als Anfangspunkt gewählt wurde, entgegen der Richtung des Primärstrahles den Vektor  $\overrightarrow{OM} = \frac{f_1}{2\pi}$  ein und schlägt um den Punkt M (Aus-

Gitterebenen (hkl), n = Ordnungszahl, so wird 
$$G(hkl) = \frac{1}{d_{hkl}} \sum_{s} m_s e^{2\pi i n} \frac{d_s}{d_{hkl}}$$
 (56).

 $<sup>^{\</sup>rm 1})$  Dabei ist  $\mathfrak{h}=$  Fahrstrahl im reziproken Gitter,  $\rm r_s=$  Fahrstrahl im Raumgitter nach dem Basispunkt (s),  $\rm A_s=$  Zahl, welche Masse, Streuvermögen, Ionenladung usw. des s-ten Gitterteilchens enthält. Ist  $\rm m_s=$  Summe der "Massen" (A\_s), die im Elementarparallelogramm der Netzebene (hkl) liegen (Belastung), d\_s der Abstand der Netzebene durch das Gitterteilchen mit dem Index s, d\_hkl= Abstand paralleler identischer

breitungspunkt) eine Kugel mit dem Radius  $MO = |f_1| = \frac{1}{\lambda}$  (Ausbreitungskugel). Die Fahrstrahlen von M nach allen Punkten  $P_i$  des reziproken Gitters, die auf der Oberfläche der Ausbreitungskugel liegen, stellen Interferenzrichtungen maximaler Intensität dar. Die Netzebenen, welche auf den Radienvektoren von O nach den Gitterpunkten  $P_i$  senkrecht stehen, sind diejenigen Ebenen, an welchen der Primärstrahl nach der Bragg'schen Anschauung gespiegelt erscheint.

## β) Konstruktion der Interferenzen bei der Drehkristallmethode.

Man konstruiert zunächst (Fig. 22) nach S. 156 die Projektion der Punkte  $P_i$  des reziproken Gitters auf die zur Drehachse senkrechte Ebene mit dem Schichtindex 0 (Äquatorebene), sodann am besten auf Pauspapier die Schnittkreise (Höhenlinien) der Ausbreitungskugel  $^1)$  mit den Schichtebenen  $s=1,\,2,\,3,\ldots$ n, indem man um M die Radien  $r_s=r\sin\varrho_{\rm Rs}$  schlägt, wobei  $\varrho_{\rm Rs}$  der halbe Öffnungswinkel des s-ten Interferenzkegels um die Drehachse ist. Durch Drehen des reziproken Gitters gegen den Primärstrahl um die in 0 senkrecht einstechende z-Achse ermittelt man die Lagen, in welchen Punkte des reziproken Gitters durch die Kugeloberfläche gehen. Die Verbindungslinien  $MP_i$  stellen dann die Interferenzmaxima dar, deren Indizes und Glanzwinkel ohne weiteres feststellbar sind (vgl. auch S. 240).

### c) Bedingungen für die Entstehung reeller Interferenzstrahlen.

Reelle Interferenzstrahlen entstehen dann, wenn Gitterpunkte des reziproken Gitters auf der Oberfläche der Ausbreitungskugel liegen. Dies ist bei beliebiger Lage der Ausbreitungskugel im reziproken Gitter und bei gegebenem Radius derselben im allgemeinen nur für den trivialen Fall des Interferenzstrahles durch den Gitterpunkt (000) (das ist der verlängerte Primärstrahl) möglich, für andere Gitterpunkte aber sehr unwahrscheinlich <sup>2</sup>). Es ist deshalb zur Erzeugung reeller Interferenzstrahlen nötig, bei vorgegebener Wellenlänge und Richtung des Primärstrahles zum reziproken Gitter die Ausbreitungskugel systematisch ein Gebiet des reziproken Gitters überstreichen zu lassen.

<sup>1)</sup> Streng genommen hat die Ausbreitungskugel nur in der einfachen Laue'schen Theorie der Interferenz von Röntgenstrahlen eine physikalische Bedeutung. In der dynamischen Theorie an P. P. Ewald tritt an ihre Stelle die "Dispersionsfläche", welche in gewissem Sinne der Normalen-Geschwindigkeitsfläche der Kristalloptik entspricht (62). Ferner sind hier auch die Polarisationsverhältnisse der Strahlen unberücksichtigt geblieben.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Dies gilt streng nur in der Lauk'schen Theorie. Nach P. P. Ewald (62) können auch Interferenzen auftreten, wenn die betreffenden Punkte des reziproken Gitters der Ausbreitungskugel genügend nahe liegen. Die Abweichungen ("Resonanzfehler") sind direkt ein Maß für die Amplituden der entstehenden Interferenzen (vgl. S. 176).

Mit Ewald (11) lassen sich folgende Fälle hinsichtlich der Lage des monochromatischen Primärstrahles zum reziproken Gitter unterscheiden:

a) Richtung des Primärstrahles zum reziproken Gitter variabel. Letzteres geschieht am einfachsten, indem das reziproke Gitter gegen den Primärstrahl (und umgekehrt) um eine feste Achse gedreht wird. Dadurch kommt bei einer vollen Drehung des reziproken Gitters um 360° im Prinzip jeder Punkt des reziproken Gitters zum Zusammenstoß mit der Ausbreitungskugel, so z. B. der Punkt P in der gezeichneten Lage (vgl. Fig. 22 und 54). Durch die Drehung des reziproken Gitters um eine feste Achse werden dessen Punkte sozusagen zu Kreisen auseinandergezogen, deren Schnittpunkte mit der Ausbreitungskugel die Interferenzstrahlen ergeben (Fall der Drehkristallmethode).

b) Die Richtung des reziproken Gitters zum Primärstrahl variiert dadurch, daß von vornherein schon alle möglichen Lagen der Punkte des reziproken Gitters zur Ausbreitungskugel vorkommen (Debye-Scherber-Verfahren). Man kann sich diese Streuung der Gitterpunkte durch Drehung des reziproken Gitters um einen festen Punkt 0 entstanden denken. Da bekanntlich die Drehung um einen festen Punkt äquivalent ist mit der Drehung um eine durch diesen Punkt gehenden Achse (instantane Rotationsachse), deren Lage (im reziproken Gitter) stetig variiert, so entstehen aus den genannten Kreisen Kugeln, die die Ausbreitungskugel in Kreisen schneiden. Die Richtungen vom Mittelpunkt der Ausbreitungskugel nach den Punkten dieser Kreise liegen auf Kegelmänteln um die Primärstrahlrichtung (Debye-Scherber-Kegel).

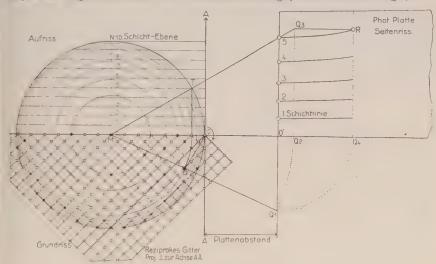


Fig. 22.

Konstruktion der Interferenzen mit Hilfe des reziproken Gitters bei der Drehkristallmethode aus (Grundriß [Äquatorebene], Aufriß und Seitenriß [Meridianebenen]). M. Mittelpunkt der Ausbreitungskugel, N. Nordpol der Ausbreitungskugel, A. A. Drehachse, O. Mittelpunkt des Kristalles, M.O. Richtung des Primärstrahles, O' Einstich des Primärstrahles in die photographische Platte, P. T. Projektionen eines Punktes des reziproken Gitters in der 5. Schichtebene in der Grund- und Aufrißebene bei Reflexionsstellung, O.P. Projektion des Fahrstrahles im reziproken Gitter, M.P. Q. Spur des Interferenzstrahles in der Grundrißebene, M.T. Q. Spur des Interferenzstrahles in der Aufrißebene, Q. und Q. Projektionen des

Interferenzpunktes R in der Grundrißebene und Aufrißebene (M  $Q_1 = M Q_2$ ,

$$O' Q_1 = O' Q_4$$
.

#### d) Reziprokes Gitter und quadratische Form.

Der Vektor vom Anfangspunkt 0 nach einem Punkt des reziproken Gitters  $P_i$  hat seinem absoluten Betrage nach die Größe  $|\mathfrak{h}|=\frac{2}{\lambda}\sin\alpha_i$ . Andererseits ist er durch die Indizes des Gitterpunktes  $(h_1h_2h_3)$  und die Achsen des reziproken Gitters  $(\mathfrak{a}_0',\ \mathfrak{b}_0',\ \mathfrak{c}_0')$  in der Form  $\mathfrak{h}=h_1\mathfrak{a}_0'+h_2\mathfrak{b}_0'+h_3\mathfrak{c}_0'$  dargestellt, so daß das Quadrat seines absoluten Betrages  $|\mathfrak{h}|^2=h_1^2\mathfrak{a}_0^2+h_2^2\mathfrak{b}_0^2+k_3^2\mathfrak{c}_0^2+2h_1h_2(\mathfrak{a}_0'\mathfrak{b}_0')+2h_2h_3(\mathfrak{b}_0'\mathfrak{c}_0')+2h_3h_1(\mathfrak{c}_0'\mathfrak{a}_0')$ 

Die Vermessung von  $\alpha$  führt somit unmittelbar auf die quadratische Form:  $\sin^2\Theta/_2=\sin^2\alpha=\frac{\lambda^2}{4}\,\mathfrak{h}^2=k_{11}h_1^2+k_{22}h_2^2+k_{33}h_3^2+2k_{12}h_1h_2+2k_{23}h_2h_3+2k_{31}h_3h_1,$  und man erkennt, daß die Koeffizienten  $k_{11},\,k_{22},\,k_{33},\,k_{12},\,k_{23},\,k_{31}$  mit den Achsen und Winkeln des reziproken Gitters identisch sind, da

$$\begin{split} k_{11} &= \frac{\lambda^2}{4} \alpha_0{}^{\prime 2} \\ k_{22} &= \frac{\lambda^2}{4} (\alpha_0{}^\prime b_0{}^\prime) = \frac{\lambda^2}{4} \alpha^\prime b^\prime \cos{(\alpha^\prime b^\prime)} \\ k_{22} &= \frac{\lambda^2}{4} b_0{}^{\prime 2} \\ k_{23} &= \frac{\lambda^2}{4} (b_0{}^\prime c_0{}^\prime) = \frac{\lambda^2}{4} b^\prime c^\prime \cos{(b^\prime c^\prime)} \\ k_{33} &= \frac{\lambda^2}{4} c_0{}^{\prime 2} \\ k_{31} &= \frac{\lambda^2}{4} (c_0{}^\prime \alpha_0{}^\prime) = \frac{\lambda^2}{4} c^\prime \alpha^\prime \cos{(c^\prime \alpha^\prime)} \\ \end{split} \\ c_0{}^\prime &= \frac{2}{\lambda} \sqrt{k_{22}} \\ c_0{}^\prime &= \frac{2}{\lambda} \sqrt{k_{22}} \\ cos (b_0{}^\prime c_0{}^\prime) = k_{23} / \sqrt{k_{22}} k_{33} \\ cos (c_0{}^\prime \alpha_0{}^\prime) = k_{13} / \sqrt{k_{33} k_{11}} \\ \end{split}$$

Die Kenntnis der Koeffizienten der quadratischen Form vermittelt also auf besonders anschaulichem Wege ein System reziproker Achsen und daraus das System der Raumgitterachsen.

#### e) Andere Normierung des reziproken Gitters.

Bei der praktischen Anwendung des reziproken Gitters in der Kristallstrukturbestimmung macht sich der Umstand störend bemerkbar, daß die Achsen  $\mathfrak{a}_0$ ,  $\mathfrak{b}_0$ ,  $\mathfrak{c}_0$ , die Dimension  $[1^{-1}]$ , die Kristallachsen hingegen die Dimension  $[1^1]$  haben. Es ist deshalb für diese Zwecke vorteilhaft den reziproken Achsen durch Multiplikation mit einem Faktor, den wir  $R_0$   $\frac{\lambda}{2}$  schreiben, die gleiche Dimension, wie die Raumgitterachsen zu geben  $^1$ ).

Dies führt zwar dazu, daß die reziproken Achsen der reziproken Achsen nicht direkt die ursprünglichen Achsen sind, sondern um  $\frac{2}{2R_0}$  verkleinert erscheinen, hat aber den praktisch wichtigen Vorteil, daß-der Abstand eines Punktes des so normierten

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Es sei vermerkt, daß bereits A. Bravais die Normierung seiner Polargitterachsen durch Division mit dem mittleren Parameter VV so getroffen hat, daß diese die Dimension einer Länge haben, und daß das Polargitter des Polargitters wieder das ursprüngliche Gitter wird (vgl. auch A. Johnsen 23 S. 35). Doch geht durch diese Normierung der Charakter der Reziprozität verloren, der in der Ewaldschen Fassung so fruchtbar geworden ist.

reziproken Gitters vom Nullpunkt (0) die Größe  $R_0 \sin \alpha$  hat, und so unmittelbar mit dem gemessenen Glanzwinkel ( $\alpha$ ) in Beziehung gesetzt ist, ohne daß man erst die d-Werte vorher berechnen muß. Die Multiplikation mit  $\frac{\lambda}{2}$  erscheint unbedenklich, da man ja sowieso mit konstanter Wellenlänge arbeitet, und da bei Änderung der Wellenlänge  $\lambda$  kein neues Gitter konstruiert zu werden braucht, sondern die gemessenen  $\sin \alpha$  nur mit dem Verhältnis  $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$  der Wellenlängen zu multiplizieren sind.

Der Faktor  $R_0$  ist ein genügend großer Maßstab, der den einzelnen Verhältnissen angepaßt wird (Zeicheneinheit). Wählt man  $R_0 = 500$  mm, so erhält man eine handliche Größe der Zeichnung, und eine ausreichende Genauigkeit der  $\sin \alpha$ -Teilung (1'  $\sim 0.1$  mm bei  $\alpha = 5^0$  und  $\sim 0.15$  mm bei  $\alpha = 25^0$ ).

Die Quadrate bzw. die mit dem Cosinus des eingeschlossenen Winkels multiplizierten Produkte der so abgeänderten reziproken Achsenlängen  $(\mathfrak{a}_0, \mathfrak{b}_0, \mathfrak{c}_0)$  stellen unmittelbar die mit  $R_0$  multiplizierten Koeffizienten der quadratischen Form dar, da jetzt

$$\begin{array}{lll} \alpha_0^{\prime\prime} = R_0 \mid k_{11} & \text{und} & k_{11} = \alpha_0^{\prime\prime2}/R_0^2 & k_{12} = \alpha_0^{\prime\prime}b_0^{\prime\prime} \cos{(\alpha_0^{\prime\prime}b_0^{\prime\prime})}/R_0^2 \\ b_0^{\prime\prime} = R_0 \mid k_{22} & k_{12} = b_0^{\prime\prime2}/R_0^2 & k_{23} = b_0^{\prime\prime}c_0^{\prime\prime} \cos{(b_0^{\prime\prime}c_0^{\prime\prime})}/R_0^2 \\ c_0^{\prime\prime} = R_0 \mid k_{33} & k_{33} = c_0^{\prime\prime2}/R_0^2 & k_{13} = c_0^{\prime\prime}a_0^{\prime\prime} \cos{(c_0^{\prime\prime}a_0^{\prime\prime})}/R_0^2 \\ \text{und} & R_0^2 \sin^2\alpha = \alpha_0^{\prime\prime2}h_1^2 + b_0^{\prime\prime2}h_2^2 + c_0^{\prime\prime2}h_3^2 + 2\alpha_0^{\prime\prime}b_0^{\prime\prime} \cos{(\alpha_0^{\prime\prime}b_0^{\prime\prime})}h_1h_2 + \\ & + 2b_0^{\prime\prime}c_0^{\prime\prime} \cos{(b_0^{\prime\prime}c_0^{\prime\prime})}h_2h_3 + 2c_0^{\prime\prime}a_0^{\prime\prime} \cos{(c_0^{\prime\prime}a_0^{\prime\prime})}h_3h_1 \end{array}$$

Im übrigen bleiben alle Winkel ungeändert, es ist stets  $\alpha' = \alpha''$ ,  $\beta' = \beta''$ ,  $\gamma' = \gamma''$ , speziell die Formeln S. 159 und S. 160 behalten ihre Gültigkeit.

#### 3. Geometrische Deutung der Interferenzbedingungen.

#### a) Die Schichtlinien I. und II. Art.

α) Deutung der Schichtlinien im Raumgitter.

Als "Schichtlinien I. Art" (nach M. Polanyi (17) einfach "Schichtlinien") sollen die Kurven bezeichnet werden, in welche sich die Interferenzpunkte des Drehkristallphotogrammes einordnen, wenn die Drehachse parallel zur Richtung einer Gittergeraden verläuft. Sehr schön ist diese Anordnung z. B. in der Fig. 23 zu erkennen. Außer den Schichtlinien I. Art treten in den Drehkristallphotogrammen in vielen Fällen senkrecht oder schräg dazu verlaufende Kurven auf, in welche sich die Interferenzpunkte einfügen. Diese Kurven bezeichne ich als Schichtlinien II. Art; vgl. z. B. die Diagramme der Fig. 24—26.

Das Zustandekommen dieser Schichtlinien läßt sich auf Grund der Laue'schen Gleichungen der Theorie der Raumgitterinterferenzen leicht verstehen (vgl. S. 161).

Jede dieser drei Gleichungen stellt bekanntlich eine Kegelschar um die betreffende Raumgitterrichtung  $\bar{a}=[u_1v_1w_1],\;\bar{b}=[u_2v_2w_2],\;\bar{c}=[u_3v_3w_3]$  dar. Die Interferenzmaxima sind gemeinsame Mantellinien der drei Kegel. Zur näheren Kennzeichnung betrachten wir an Stelle der Mantellinien der Kegel die gemeinsamen Schnittpunkte der Kegelschnitte, welche bei Durchdringung mit der Ebene der

photographischen Platte entstehen. Die eine Achse  $c = [u_3v_3w_3]$  des Raumgitters falle in die Richtung der Drehachse, dann schneidet die Kegelschar:  $\gamma_0 - \gamma = l'\lambda'/c' = konst.$  eine Hyperbelschar in der zur Drehachse parallelen photographischen Platte aus, welche einen geometrischen Ort für die Interferenzpunkte liefert und bei der Drehung unverändert bleibt, da die Kegelachse mit der Drehachse zusammenfällt. Diese Hyperbelschar stellt die Schichtlinien I. Art dar. Längs jeder Hyperbel hat der Index (l') einen konstanten Wert. Da nun nach bekannten Transformationsformeln  $h' = hu_1 + kv_1 + lw_1$  (h', k', l'-Indizes bezogen auf die primitiven Achsen a, b, c)

 $k' = hu_2 + kv_2 + lw_2$  $l' = hu_3 + kv_3 + lw_3$ 

(b, k, l Indizes bezogen auf die primitiven Kristallachsen  $\alpha$ , b, c bzw. die Achsen eines primitiven Elementarkörpers  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\epsilon_0$ )

ist, gilt für jede Schichtlinie I. Art allgemein

$$s = hu + kv + lw = 0, \pm 1; \pm 2, ... = ganze Zahl$$

wenn jetzt [uvw] das Symbol der Drehachse, (hkl) die Indizes des Interferenzpunktes bezogen auf die Achsenrichtungen des primitiven Elementarkörpers sind.

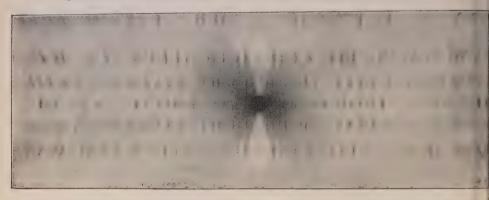


Fig. 23.

Drehkristallphotogramm eines Zeolithkristalles (nach J. Böнм). Schichtlinien I. Art, von oben nach unten folgend: s = +3, +2, +1, 0, -1, -2.

Mit Hilfe der obigen Formel läßt sich umgekehrt der Identitätsabstand in Richtung der Drehachse c berechnen aus c'=\$\lambda l'/(\gamma\_0 - \gamma)\$, da \$\gamma\$ aus dem Drehkristall-diagramm ermittelt werden kann, worauf zuerst M. Polanyi hingewiesen hat (vgl. auch S. 242). Da nach den Formeln S. 195 \$\gamma - \gamma\_0 = \cos \rho\_R + \cos \rho\_S = 2 \sin \alpha \cos \rho\$ ist, läßt sich die "Schichtlinienbedingung" auch in der Form:

$$2 \sin \alpha \cos \varrho = \frac{\lambda s}{T_{uvw}} \ ^{1}) \quad (T_{uvw} = Parameter \ der \ Drehachse)$$

aufstellen, aus welcher T durch Mittelbildung aus den sämtlichen Punkten des Diagramms berechnet werden kann (vgl. S. 242).

Die beiden anderen Kegelscharen:

$$\alpha_0 - \alpha = h'\lambda/a'$$
$$\beta_0 - \beta = k'\lambda/b'$$

<sup>1)</sup> Bei M. Polanyi und K. Weissenberg (38) ist die Schichtlinienbedingung in der Form geschrieben:  $l\varphi=\frac{1}{\lambda}\left(\cos\mu_1+\cos\beta\right)$ , sie ist mit obiger identisch, wenn  $\mu_1\!=\!\varrho_{\rm R},\;\beta\!=\!\varrho_{\rm g},\;l\!=\!{\rm s}\;{\rm und}\;\frac{1}{\varpi}\!=\!{\rm T}_{\rm uvw}$  gesetzt wird.

schneiden zwei mit der Drehung veränderliche Kegelschnittscharen in der photographischen Platte aus. Die Schnittpunkte je zweier Kegelschnitte (Kreuzgitterspektren) h'= konst. und k'= konst., bewegen sich bei der Drehung auf Kurven 4. Ordnung, welche die Schichtlinien II. Art darstellen (vgl. S. 203). Jeder Punkt auf einer Schichtlinie II. Art erfüllt sonach die Indizesbedingungen

$$h' = hu_1 + kv_1 + lw_1 = konst. = ganze Zahl$$
  
 $k' = hu_2 + kv_3 + lw_2 = konst. = ganze Zahl$ 

In allen Schnittpunkten dieser Kurven mit den Schichtlinien I. Art entstehen Interferenzmaxima, da dann alle drei Grundgleichungen gleichzeitig erfüllt sind 1).



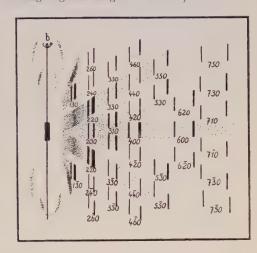


Fig. 24 a.

Fig. 24 b.

Fig. 24a. Drehkristallphotogramm von Adular (100) um b = [010]. Mo.-K.-Strahlung. Schichtlinien I. und II. Art. Kontinuierliches Spektrum als Hintergrund der monochromatischen Interferenzen. Andeutung der Drehkurven 4. Ordnung.

Fig. 24b. Schematische Wiedergabe des Drehkristallphotogrammes der Figur 24a. Schichtlinien I. und II. Art. Indizes (Laue'sche Zahlen der Interferenzen).

## β) Deutung der Schichtlinien im reziproken Gitter.

Eine weitere Übersicht über die geometrischen Verhältnisse bei dem Zustandekommen der Schichtlinien gibt die Betrachtung des reziproken Gitters nach P. P. Ewald.

1) Diese Bedingungen lassen sich auch in der Form schreiben:

$$\begin{split} \mathbf{h} &= \alpha_1 \mathbf{l} + \beta_1 \quad \text{wo} \quad \alpha_1 = \frac{\mathbf{v}_1 \mathbf{w}_2 - \mathbf{v}_2 \mathbf{w}_1}{\mathbf{u}_1 \mathbf{v}_2 - \mathbf{u}_2 \mathbf{v}_1} \\ \mathbf{k} &= \alpha_2 \mathbf{l} + \beta_2 \quad \beta_1 = \frac{\mathbf{h}' \mathbf{v}_1 - \mathbf{k}' \mathbf{v}_2}{\mathbf{u}_1 \mathbf{v}_2 - \mathbf{u}_2 \mathbf{v}_1} \\ \end{split} \qquad \qquad \beta_2 = \frac{\mathbf{w}_1 \mathbf{u}_2 - \mathbf{w}_2 \mathbf{u}_1}{\mathbf{u}_1 \mathbf{v}_2 - \mathbf{u}_2 \mathbf{v}_1} \\ \beta_2 &= \frac{\mathbf{k}' \mathbf{u}_1 - \mathbf{h}' \mathbf{u}_2}{\mathbf{u}_1 \mathbf{v}_2 - \mathbf{u}_2 \mathbf{v}_1} \end{split}$$

wobei  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  rationale Zahlen sind. Hat die durch  $[u_1v_1w_1]$  und  $[u_2v_2w_2]$  gelegte Ebene die Indizes  $(b_3k_3l_3)$ , so ist  $\alpha_1 = b_3|l_3$   $\alpha_2 = k_3/l_3$ . (Näheres vgl. E. Schiebold 26).

Es seien  $\bar{\mathfrak{a}} = [u_1 \, v_1 \, w_1], \ \bar{\mathfrak{b}} = [u_2 \, v_2 \, w_2] \ \bar{\mathfrak{c}} = [u_3 \, v_3 \, w_3]$  drei primitive Gittergeraden,  $\bar{a}' = (h_1 k_1 l_1), \quad \bar{b}' = (h_2 k_2 l_2), \quad \bar{c'} = (h_3 k_3 l_3) \quad \text{die entsprechenden reziproken Achsen-}$ richtungen (Normalen der drei Ebenen (bc, ca, ab) mit den Parametern  $(n_1) = \frac{1}{d}$  $(n_2) = \frac{1}{d_2}$ ,  $(n_3) = \frac{1}{d_3}$ . Die Achse  $\vec{c}$  stehe parallel zur Drehachse, dann liegen a, und b, in der Horizontalebene (Äquatorebene). Wir denken uns nun die Ausbreitungskugel (vgl. S. 164) um den Mittelpunkt M geschlagen, welcher in der Entfernung: OM = 1/\(\lambda\) = R<sub>0</sub>/2 vom Ursprung (Schnittpunkt dreier Achsen des reziproken Gitters) auf der negativen Primärstrahlrichtung liegt. Die Kugel sehneidet die Drehachse im allgemeinen in einen zweiten Punkt Po. Bei der Drehung überstreichen die zur Drehachse normalen Geraden des reziproken Gitters äquidistante Schichtebenen senkrecht zur Drehachse im Abstand:  $1/T_{u_3v_3w_3}$ . Diese Schichtebenen schneiden die Ausbreitungskugelfläche in Kreisen, deren Zentralprojektionen von M auf die photographische Platte die Schichtlinienhyperbeln I. Art sind (vgl. S. 203). Die nicht zur Drehachse senkrechten Geraden dagegen erzeugen bei der Drehung Regelflächen 2. Ordnung, welche je nach ihrer Ausgangslage Kegel, Zylinder oder Rotationshyperboloide sind. Diese Flächen schneiden die Ausbreitungskugel in Kurven 4. Ordnung, deren Zentralprojektion von M auf die photographische Platte (bzw. den Film) die Schichtlinien II. Art und ebenfalls Kurven. 4. Ordnung sind. Die verschiedenen Fälle sind in der Tabelle angegeben (vgl. E. Schiebold 60).

Element des reziproken Gitters	Rotations- fläche	Schnittkurve m. Aus- breitungs- kugel	Zentralproj. von M auf die photographi- sche Platte	Schnittkurve mit der Meri- dianebene (Indizesfeld)	Indizes- Bedingungen
I. Gittergerade senkr. zur D.A.	Ebene	Kreis	Hyperbel Schichtl. I. Art	Gerade senkrecht zur D.A.	hu + kv + lw $= konst. =$ $s = ganze Zahl$
<ul><li>II. Gittergerade</li><li>A. parall. zur</li><li>D.A.</li><li>B. schräg zur</li></ul>	Zylinder	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> mit 2Sym Eb. Schichtl. II. Art	Gerade parallel zur D.A.	$\begin{cases} h' = konst. \\ k' = konst. \end{cases}$
D.A.  a) schneidet die D.A.	Kegel	$\mathrm{C_4}$	C <sub>4</sub> mit 2 bzw. 1 Sym.Eb. identisch mit "Drehkurve"	Gerade schräg zur D.A.	$\begin{cases} h' = \alpha_1 \ l' \\ k' = \alpha_2 \ l' \end{cases}$
b) kreuzt die D.A.	Rotations- Hyper- boloid	$\mathrm{C}_4$	C <sub>4</sub> mit 1 Sym Eb.	Hyperbel	$\begin{cases} \mathbf{h}' = \alpha_1  \mathbf{l}' + \beta_1 \\ \mathbf{k}' = \alpha_2  \mathbf{l}' + \beta_2 \end{cases}$

 $C_4 = Kurve 4$ . Ordnung, D.A. = Drehachse, Sym.Eb. = Symmetrieebene, (h'k'l') = Netzebenenindizes bezogen auf die Achsen  $\alpha$ , b, c, S. 169,  $[uvw] = Indizes der Drehachse bezogen auf die ursprünglichen Achsen <math>\alpha$ , b, c. (Bezüglich der Koeffizienten  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_1$  vgl. Fußnote S. 169.)

Die Schnittkurven mit der Ausbreitungskugel sind die geometrischen Örter für alle Punkte, deren Verbindungslinien mit M (Ausbreitungszentrum) mögliche Interferenzrichtungen sind. In Wirklichkeit sind natürlich die Schnittkurven nicht kontinuierlich belegt, sondern nur die Stellen mit "Massen" besetzt, an denen bei der Drehung "Gitterpunkte" durch die Kugeloberfläche gegangen sind; m. a. W.

von allen Stellen der Schnittkurven mit der Ausbreitungskugel haben nur diejenigen physikalische Bedeutung, die gleichzeitig auf den Schnittebenen des reziproken Gitters parallel zum Äquator liegen. Das Interferenzmuster des Drehkristalldiagramms besteht formal aus den Schnittpunkten der C<sub>4</sub> (Zentralprojektionen der Schnittkurven von M aus) d. s. die Schichtlinien II. Art mit den Hyperbeln (Schichtlinien I. Art) und läßt sich oberflächlich mit einem Kreuzgitterspektrum vergleichen.

Daß den Schichtlinien I. Art als erzeugendes Element des reziproken Gitters die Gitterebenen senkrecht zur Drehachse, den Schichtlinien II. Art die Gittergeraden parallel oder schräg zur Drehachse entsprechen, läßt sich mit Hilfe der Indizesbedingungen leicht beweisen. Da die zwei Richtungen x' und y' des reziproken Gitters auf der Drehachse (z''=[uvw]) senkrecht stehen, ist eine Ebene || x', y' gegeben durch die Gleichung: z''= konst. = z'  $\frac{\sin \Delta'}{\sin \gamma'}$  (vgl. S. 160, 172). Es ist aber für alle Punkte des reziproken Gitters z'=l'·c' nach Definition, wobei l' eine ganze Zahl ist; d. h. längs der Schichtlinien I. Art ist s=l'=hu+kv+lw=ganze Zahl. Da ferner z''= z' cos  $\eta$  ( $\Rightarrow \eta = \Rightarrow z'$  z'') und c'= $\frac{1}{T_{uvw}}$  ist, wird z''= $\frac{1'}{T_{uvw}}$ ; d. h. die Schichtebene schneidet auf der Drehachse ganze Vielfache der Identitätsperiode ab. Da andrerseits  $\lambda$ .z''=  $\cos \varrho_{\rm R} + \cos \varrho_{\rm S}$  ist, folgt hieraus die Schichtlinienbedingung:  $\cos \varrho_{\rm R} + \cos \varrho_{\rm S} = \lambda \, l'/T_{uvw}$ .

Eine Erzeugende (g) der Schichtlinien II. Art ist im reziproken Gitter der x',  $\mathbf{y}'$ ,  $\mathbf{z}'$  gegeben durch die Gleichungen:  $\mathbf{x}' = \frac{\mathbf{x}_0{}'}{\mathbf{z}_0{}'}\mathbf{z}' + \mathbf{x}_1{}'$ ,  $\mathbf{y}' = \frac{\mathbf{y}_0{}'}{\mathbf{z}_0{}'}\mathbf{z}' + \mathbf{y}_1{}'$ , wobei  $\mathbf{x}_0{}'$ ,  $\mathbf{y}_0{}'$ ,  $\mathbf{z}_0{}'$  die Koordinaten eines Punktes der durch den Nullpunkt gehenden Parallelen (go) und  $\mathbf{x}_1{}'$ ,  $\mathbf{y}_1{}'$ , 0 die Koordinaten des Spurpunktes von (g) in der  $\mathbf{x}'\mathbf{y}'$ -Ebene sind. Da gemäß Definition:  $\mathbf{x}_0{}' = \mathbf{h}_0{}' \mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{y}_0{}' = \mathbf{k}_0{}' \mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{z}_0{}' = \mathbf{l}_0{}' \mathbf{c}'$  und  $\mathbf{x}_1{}' = \mathbf{h}_1{}\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{y}_1{}' = \mathbf{k}_1{}\mathbf{b}'$  ist, lauten die Indizesbedingungen:  $\mathbf{h}' = \mathbf{l}' \frac{\mathbf{h}_0{}'}{\mathbf{l}_0{}'} + \mathbf{h}_1{}'$ ,  $\mathbf{k}' = \mathbf{l}' \frac{\mathbf{k}_0{}'}{\mathbf{l}_0{}'} + \mathbf{k}_1{}'$ . Da wir die Bezugsgitterrichtungen  $[\mathbf{u}_i{}, \mathbf{v}_i{}, \mathbf{w}_i{}]$  (i=1,2,3) und somit die reziproken Achsen  $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{c}'$  ganz beliebig gewählt haben, können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit als Erzeugende die z'-Achse wählen, was die Indizesbedingungen:  $\mathbf{h}' = \mathbf{h}_1{}'$ ,  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}_1{}'$  ( $\mathbf{h}_1{}'$ ,  $\mathbf{k}_1{}' = \mathbf{g}$ anze Zahl) zur Folge hat. Mithin entsprechen den Schichtlinien II. Art die Indizesbedingungen

 $h' = hu_1 + kv_1 + lw_1 = h_1' = konst. = ganze Zahl$  $k' = hu_2 + kv_2 + lw_2 = k_1' = konst. = ganze Zahl,$ 

die mit den auf S. 169 angegebenen Bedingungsgleichungen der beiden Laue'schen Kegelscharen identisch sind.

# γ) Abbildung der Schichtlinien im "Indizesfeld".

Im "Indizesfeld" (Umklappung des reziproken Gitters mit der S. 167 angegebenen Normierung in eine beliebige Meridianebene durch die Drehachse) (vgl. Fig. 19, 20) werden die Schichtlinien I. Art zu Geraden: z" = konst. =  $\lambda$  R<sub>0</sub>s/2 T<sub>uvw</sub>; (s = hu + kv + lw; [uvw] = Drehachse). Die Schichtlinien II. Art werden zu Geraden bzw. Hyperbeln als Schnittkurven von Rotationszylindern und Kegeln bzw. Rotationshyperboloiden (vgl. Tabelle S. 170 Spalte 5). Nennen wir x" die Horizontalkoordinate | , z" die Vertikalkoordinate || zur Drehachse im Indizesfeld, so entsprechen den zur Drehachse parallelen Geraden des reziproken Gitters die Geraden: x" =  $R_0 \sqrt{h^{*2} k_{11} + k^{*2} k_{22} + 2 h^{*k} k_{12} + 1}$ 

 $<sup>^1)</sup>$   $k_{11}',$   $k_{22}',$   $k_{12}'$  bezogen auf die beliebigen Netzebenennormalen  $\alpha'=(h_1,h_1),$   $b'=(h_3,$   $k_2,$   $l_2),$   $\bar{c}'=(h_3,$   $k_3,$   $l_3),$  welche die reziproken Achsen der drei primitiven Gitterrichtungen [ $u_1v_1w_1$ ]. ( $u_2v_2w_2$ ], [ $u_3v_3w_3$ ]= D.A.= Z  $\parallel$ , des Raumgitters sind (vgl. S. 170).

oder x"= $R_0 \sin \alpha_{h'k'0}$ , wo  $\alpha_{h'k'0}$  die Glanzwinkel der Netzebenen in der Zone der Drehachse sind. Den durch den Nullpunkt des reziproken Gitters gehenden schrägen Geraden (Netzebenennormalen h', k', l') entsprechen im Indizesfeld die Geraden: x"=z"tg  $\varrho$ , wobei  $\cos \varrho = \frac{\sin \angle l}{\sin \gamma} = \frac{\sin \angle l}{\sin \gamma}$  der Kosinus des Winkels zwischen Netzebenennormale und Drehachse ist;  $[\cos \varrho = \frac{d_{hkl}}{T_{uvw}}(hu+kv+lw)]$ . Es läßt sich daher durch Messung des  $\varrho$ -Winkels der schrägen Geraden im Indizesfeld mit der Drehachse (z") das Verhältnis  $\frac{\sin \angle l}{\sin \gamma}$  für den  $2 \gamma$  der beiden mit der Drehachse [uvw] ein primitives Parallelepiped bildenden Gittergeraden [u\_1v\_1w\_1] und [u\_2v\_2w\_2] berechnen. Den Gittergeraden im reziproken Gitter, welche die Drehachse nicht schneiden, entsprechen im Indizesfeld Hyperbeln.

δ) Bedingungen für das Auftreten der Schichtlinien im Drehkristallphotogramm.

Die Schichtlinien I. Art treten nur dann im Röntgenbild hervor, wenn die Drehachse einer kristallographischen Richtung parallel ist.

Die Schichtlinien II. Art, welche schräg zum Hauptspektralzug verlaufen und den Gittergeraden allgemeiner Lage im reziproken Gitter zugehören, lassen sich stets im Diagramm erkennen. Dagegen hängt das Auftreten von Schichtlinien II. Art parallel zur Drehachse davon ab, ob bei gegebener Lage der Drehachse im reziproken Gitter dicht besetzte Gittergerade parallel zur Drehachse existieren. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Drehachse eine Netzebenennnormale des Raumgitters ist (vgl. die Fig. 20). Ist die Drehachse zugleich eine Zonenachse und Netzebenennormale, so treten Schichtlinien I. Art und II. Art, letztere parallel zur Drehachse, gleichberechtigt auf.

Dies ist z. B. der Fall bei den Drehkristallaufnahmen der monoklinen Feldspate, wenn die Drehung um die zweizählige Achse b=[010] geschieht. In Fig. 24 ist eine solche Aufnahme von Adular (100) um b=[010] gedreht im Original und schematisch mit angeschriebenen Indizes wiedergegeben (vgl. E. Schiebold 16). Die Schichtlinien I. Art (flache horizontale Hyperbeln) enthalten die Indizesbedingung: k=konst. =0,1,2,3,4,5,6... Längs der Schichtlinien I. Art sind die beiden sicht auf die b-Achse bezüglichen Indizes h und 1 konstant. Dies gilt natürlich auch für das Verhältnis h:l für jede Schichtlinie II. Art, weshalb diese Ebenen ein und derselben Zone, im vorliegenden Falle der Zone [001]=c-Achse angehören. Der früher gebrauchte Ausdruck "Zonenkurven" (15 a) entbehrt daher nicht einer gewissen Berechtigung 1).

Auch bei den Aufnahmen rhombischer und höher symmetrischer Kristalle ist diese Bedingung bei Drehung um die Symmetrieachsen stets erfüllt (vgl. z. B. die Aufnahmen von J. Leonhardt am Topas (Fig. 26) (48)).

Ist ein Gitter pseudosymmetrisch, so daß Gittergeraden sehr nahe senkrecht auf Netzebenen stehen, so treten die Schichtlinien parallel

<sup>1)</sup> Eine kurze Diskussion dieses Beispiels vgl. P. P. EWALD (11).

zur Drehachse ebenfalls sehr deutlich auf, wie z. B. die Aufnahme des triklinen Albits bei Drehung um die b-Achse erkennen läßt (Fig. 25).

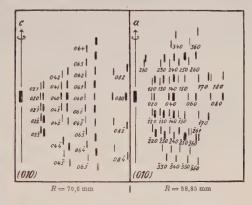
#### b) Die Kurven $\alpha =$ konst.

Diese Kurven in der photographischen Platte bzw. auf dem photographischen Film entsprechen der geometrischen Zerteilung des Raumgitters in parallele Netzebenenschichten.

Alle in einem Punkt O einer Netzebene unter konstantem Glanzwinkel reflektierten Strahlen bilden einen Strahlenkegel mit dem Öffnungswinkel: 180 - 2 a, dessen Spitze in O und dessen Achse parallel zur Netzebenennormale liegt. Bei gegebener Einfallsrichtung des Primärstrahlbündels ist jedoch nur ein schmaler Bereich des reflektierten Bündels reell, welcher das Spiegelbild des einfallenden

Strahlenbündels darstellt. Falle streng paralleler Primärstrahlung reduziert sich das reflektierte Strahlenbündel zu einem einzigen Strahl (vgl. 86 und

Fig. 39).





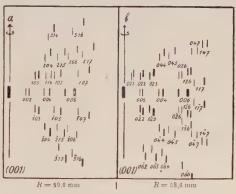


Fig. 25.

Fig. 26.

Fig. 25. Drehkristallphotogramm von Albit: (001) um b = [010]. Mo.-K.-Strahlung. Schichtlinien II. Art besonders hervortretend. Drehwinkel ca. 30°. Fig. 26. Schematische Wiedergabe von Drehkristallphotogrammen von Topas (nach J. Leonhardt). Links oben: (010) um [001], rechts oben: (010) um [100], links unten: (001) um [100], rechts unten: (001) um [010]. Schichtlinien I. und II. Art. Drehwinkel ca. 30°.

Dreht man die Netzebenennormale um den Primärstrahl, so liegen alle unter gleichem Winkel  $\alpha$  an der Netzebene reflektierten Strahlen auf dem Mantel eines Kreiskegels um den Primärstrahl, dessen Öffnungswinkel  $2\alpha$  beträgt. Bei der Debye Scherren-Methode ist diese Lagenmannigfaltigkeit der Netzebenen gleichzeitig durch die wirre Lage der Kriställchen realisiert, bei der Drehkristallmethode dadurch, daß die einzelnen gleichwertigen Flächen eines kristallographischen Formenkomplexes {hkl} bei der Drehung um die feste Achse nacheinander in die Reflexionslage (mit gleichem Glanzwinkel) gelangen. Durch Variation der Drehachse sind alle möglichen Übergänge von geordneter zu völlig ungeordneter Lage möglich (vgl. S. 185).

Die verschiedenen Ordnungen der Reflexion an einer Netzebene (n = 1, 2, 3 . . .) ergeben zusammen ein System von Interferenzkegeln (Debye-Scherrer-Kegel), deren Schnittkurven mit der photographischen Platte oder dem Film die bekannten Debye-Scherrer-Kreise darstellen (vgl. S. 200 und Fig. 32 b).

## c) Die Kurven $\varrho =$ konst. und ihre physikalische Bedeutung.

Auf S. 118 wurde ausgeführt, daß sich beim Drehen des Kristalles um eine feste Achse die Netzebenennormalen auf Kreiskegeln bewegen, und daß ihre Reflexe auf der Platte oder dem Film längs lemmniskatenähnlichen Kurven wandern, wenn der Primärstrahl senkrecht zur Drehachse einfällt.

Die Kurven  $\varrho=$ konst. oder die "Drehkurven", wie man sie auch bezeichnen könnte, treten in den Drehkristallphotogrammen stets mehr oder weniger hervor. Am vollständigsten sind sie bei Einstrahlung eines kontinuierlichen Spektrums auf den Kristall im genannten Fall als annähernd radiale Streifen (Spektralbänder) zu erkennen, die in ihren Schwärzungsverhältnissen ein allerdings durch die Überlagerung der verschiedenen Ordnungen und durch sonstige Einflüsse verfälschtes Abbild der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Primärspektrum darstellen. Ihre nach innen zu relativ scharfe Begrenzung rührt von dem plötzlichen Intensitätsabfall in der Nähe der unteren Grenzwellenlänge  $\lambda_{\min}$  her. Man kann diesen Sprung gut an den Aufnahmen von H. Sbemann (Fig. 14), sowie an den in Fig. 24 a, 25 wiedergegebenen Drehkristalldiagrammen verschiedener Feldspate erkennen (vgl. auch die schematische Fig. 24 b). Der nach längeren Wellenlängen zu gelegene zweite Schwärzungssprung, welcher sich z. B. in Fig. 53 gut hervorhebt, kommt durch die verschiedene Empfindlichkeit der photographischen Schicht gegen Wellenlängen  $\lambda <$  als die K-Absorptionsbandkante des Silbers zustande (vgl. auch S. 185) 1).

Bei Einstrahlung eines monochromatischen Primärspektrums liegen, wie bereits oben erwähnt (S. 120), die Spektren der verschiedenen Ordnungen von ein und derselben Netzebene bei der Drehung des Kristalles auf einer Kurve  $\varrho = \text{konst.}$  (vgl. Fig. 1 u. 24 a, b) <sup>2</sup>).

<sup>&#</sup>x27;) Es ist dabei von der Absorptionsbandkante des Broms und von selektiven Absorptionsbandkanten der Kristallsubstanz abgesehen worden.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Über die Beziehungen, die die Kurven  $\varrho =$  konst. zu den Röntgenphotogrammen von Wachstums- und Deformationsstrukturen haben, vgl. Ε. Schiebold 57.

Bei den Drehkristallaufnahmen mit feststehender photographischer Platte bzw. Film können allerdings noch auf der gleichen Kurve  $\varrho =$  konst. auch Spektren anderer Netzebenen auftreten, wenn die entsprechenden Netzebenen zufällig unter gleichem Winkel zur Drehachse geneigt sind. Doch ist dieser Fall glücklicherweise verhältnismäßig selten (vgl. auch S. 254).

# D. Physikalische Optik der Röntgenstrahlen im Kristallgitter.

# 1. Theorien der Interferenz im Raumgitter.

#### a) Allgemeines.

Die ursprüngliche Laue'sche Theorie führt bei allen Intensitätsfragen zu Schwierigkeiten, da bei ungestörtem Kristallgitter und im Idealfall ebener Wellen beim Maximum der Interferenz alle Atome in voller Phasenharmonie zusammen wirken und die maximale Intensität (abgesehen vom Polarisations- und Wärmefaktor) für alle Interferenzstrahlen gleich sein müßte. Erst durch Einführung von Divergenz und Spektralbereich an Stelle ebener und monochromatischer Welle kommt eine unterschiedliche Stärke der Interferenzstrahlen im endlichen Gitter zustande. Insbesondere ergibt sich nach Laue in zusammengesetzten Gittern die Intensität proportional dem Quadrate der Strukturamplitude (Strukturfaktor)  $S_h^2 = \frac{S}{s} A_s e^{2\pi i \ln \frac{s}{s} h + y_s k + z_s \ln 2}$ , wo  $A_s$  die relative Amplitude der Atomsorte (s),  $x_s, y_s, z_s$  ihre Koordinaten in der Basiszelle, (hkl) die Indizes der Netzebene und n die Ordnungszahl sind (21, 22). (Vgl. S. 153) 1).

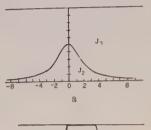
Die Theorie der Röntgenstrahleninterferenz in Kristallen ist später in allgemeinerer Form als bei Laue erstmalig von C. G. Darwin (1914) (65) behandelt und durch sorgfältige Experimentaluntersuchungen vor allem von Moseley und Darwin (1913) (66), Compton (1917) (67) und Bragg, James und Bosanquet (1921) (68) geprüft worden, wobei die Technik der Untersuchungen besonders durch W. H. Bragg und W. L. Bragg vervollkommnet wurde (12). Unabhängig davon gelangte P. P. Ewald (62, 69) auf Grund seiner Dispersionstheorie zu Intensitätsformeln für den vollkommenen Kristall, welche prinzipiell mit den von Darwin angegebenen übereinstimmen.

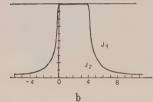
P. P. Ewald hat besonders die physikalischen Voraussetzungen der Laue'schen Theorie einer kritischen Prüfung unterzogen und nachgewiesen, daß der Ansatz der Dipolschwingungen bei Laue dynamisch unmöglich ist und durch einen komplizierteren Vorgang zu ersetzen ist. In seiner ebenfalls auf klassischen Boden fußenden Dispersionstheorie (62) hat Ewald diesen Gegenstand ausführlich behandelt. Die Theorie ergibt u. a. das interessante Resultat, daß auch der unendliche Kristall (im Gegensatz zu Laue) eine gewisse Anpassungsfähigkeit gegenüber nicht ganz geeigneter Anregung hat, und daß hierdurch kleine Abweichungen von der Bragg'schen Formel zustande kommen, die durch die Messungen von Stenström (63) und Hjalmar (64. gut bestätigt werden (vgl. auch M. Siegbahn, 31).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die komplexe Natur der Strukturamplitude bedeutet, daß die Interferenzstrahlen eines zusammengesetzten Gitters Phasenunterschiede gegeneinander aufweisen (103).

# b) Abhängigkeit der Interferenz von der Genauigkeit des Gitterbaues in endlichen Bereichen.

Nach EWALD, welcher neuerdings seine Theorie 1) auch auf die zusammengesetzten Gitter ausgedehnt hat (69), zeigt die theoretische Reflexionskurve, d. i. das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität, im Augenblick der Reflexion im vollkommenen Kristallgitter ein Gebiet der Totalreflexion mit anschließenden Über-





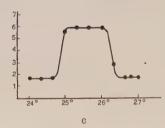


Fig. 27.

a) Theoretische Reflexionskurve für den Lauefall (nach P.P. EWALD). b) Desgleichen für den Braggfall (nach P. P. EWALD). c) Beobachtete Reflexionskurve am Steinsalz (nach Bragg, James und Bosanguet).

gangsbögen. Die Mittellinie der Reflexionskurve (vgl. Fig. 27a) ist unabhängig von dem Aufbau der Basisgruppe und nur durch die optische Dichte und die Art der Dipole bestimmt und weicht gegenüber der Laue'schen Theorie um einen sehr kleinen Wert von der nach der Bragg'schen Formel errechneten Lage ab, genau wie im einfachen Gitter. Dagegen ist die Breite des Gebiets der Totalreflexion jetzt proportional zum Betrag der Strukturamplitude |S|. Da nun als experimentelles Maß der Intensität der Flächenraum der Reflexionskurve angenommen werden kann (Abszissen: Winkelfehler der Anregung, Ordinaten: Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität) (vgl. Fig. 27b), so ergibt sich die Intensität der Reflexion. soweit sie von der Totalreflexion herrührt, direkt proportional zum Betrag der Strukturamplitude selbst und nicht zu ihrem Quadrat, wie aus der älteren Theorie folgt. Für unpolarisierte monochromatische Primärstrahlung ist die reflektierte Intensität bei symmetrischer Reflexion speziell proportional zu:

<sup>1)</sup> Anmerkung während der Korrektur. Eine allgemeinverständliche, kurze Darstellung seiner Theorie wurde von P. P. Ewald ganz neuerdings gegeben (103). Der Leser findet dort viele Einzelheiten und Literaturangaben, auf die hier verzichtet werden mußte.

ten des Gebietes der Totalreflexion steil abfällt, rührt auch im zusammengesetzten Gitter der Hauptteil (über 80 %) der reflektierten Intensität von der Totalreflexion her (vgl. Fig. 27 a, b) 1).

In der Tat zeigen genaue Reflexionsmessungen, daß die Formeln von Ewald und Darwin z. B. bei Diamantkristallen <sup>2</sup>) ausgezeichnete Übereinstimmung liefern (69, 70), auch Kalkspat verhält sich nahezu wie ein idealer Kristall (71). Dagegen erhält man bei den meisten Kristallen schlechte Übereinstimmung, weil ihr Gitterbau nicht die in der Theorie vorausgesetzte Vollkommenheit hat.

Diese den Kristallographen längst bekannte Tatsache wurde insbesondere durch Darwin (65) auch durch röntgenographische Untersuchungen erhärtet, wobei sich zeigte, daß z. B. bei Steinsalz die beobachtete Winkelbreite der Reflexion um ein Vielfaches größer ist, als sie bei vollkommenem Aufbau sein sollte. Ebenso geht aus den Messungen ein deutlicher Einfluß des Absorptionskoeffizienten hervor, welcher in der angegebenen Formel gar nicht vorkommt (vgl. W. H. Bragg). Es existieren zurzeit noch keine rechten Vorstellungen, von welcher Art eigentlich diese Gitterstörungen sind 3); die besonders von Darwin entwickelte Idee des "Mosaikkristalles" (65, 71), stellt wohl nur einen extremen Fall dar. Hiernach besteht der Kristall nicht aus einem einheitlichen Gitter von größeren Dimensionen, sondern baut sich aus einer großen Zahl von an sich einheitlichen Gitterbereichen auf, welche nur angenähert parallelverwachsen sind. Die Orientierungen der Gitterbereiche schwanken nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz um die Normale der Kristallfläche mit einer mittleren Abweichung von mehreren Bogenminuten bis zu 1/20. Die einheitlich reflektierenden Gitterbereiche sind schätzungsweise einige Tausend Atomschichten dick. Die Intensität der Reflexionsmaxima eines solchen Mosaikkristalles ist nach Darwin proportional zum Quadrat der Strukturamplitude.

Die experimentellen Untersuchungen ergeben in der Tat, daß die meisten untersuchten Kristalle z. B. Flußspat, hinsichtlich ihrer reflektierten Intensität näherungsweise den mosaikartigen Aufbau zeigen (71), wahrscheinlich sind aber alle Übergänge zwischen beiden extremen Typen vertreten.

Für die Behandlung dieser Zwischenstadien sind Intensitätsformeln von Bragg, Darwin und James angegeben worden (71). Die reflektierte Intensität wird unter gleichen Umständen um so größer, je niedriger der Grad der Vollkommenheit des Kristallgitters ist, weil die Breite des Totalreflexionsgebietes stark anwächst. Die Autoren erklären dies Verhalten durch eine verschieden starke Extinktion<sup>4</sup>) der Primärstrahlung im Kristall. Im einheitlich reflektierenden Kristallgitter stammt

¹) Betreffs der Winkelabhängigkeit von cotg  $\vartheta$  für  $\vartheta > 45^\circ$ , vgl. aber P. P. Ewald (103, S. 266 Anm. 3, sowie S. 287).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Nach Versuchen von H. Mark u. Ehrenberg (70) beträgt der Winkelbereich der Reflexion bei guten Diamantkristallen nur 5". Dies entspricht einer Linienbreite von 0,02 mm in 10 m Abstand, also einem außerordentlich kleinen Wert. Bei makroskopisch klaren Diamanten ist der Winkelbereich viel größer (25" und mehr), was einer Abweichung in der Parallelität der etwa 0,001 mm großen einheitlichen Gitterbereiche von 2' entspricht.

<sup>3)</sup> In neuester Zeit hat insbesondere Smekal (104) zu dieser Frage interessante Beiträge geliefert (vgl. auch P. P. Ewald 103).

<sup>4)</sup> Extinktion nennen die genannten Autoren die sprungweise erhöhte Absorption der Primärstrahlenenergie im Augenblick der Reflexion, sie tritt in der Energie des Sekundärstrahles wieder zutage.

die gesamte reflektierte Strahlung nur aus einer ganz dünnen Oberflächenschicht, da infolge der Totalreflexion die mehr nach innen zu gelegenen Gitterpartien durch die äußeren Schichten sozusagen beschattet werden (primäre Extinktion). Die sekundäre Extinktion tritt in einem unvollkommenen Gitter auf, wenn die einfallende Welle an den zufällig richtig liegenden Gitterbereichen des Mosaikkristalles reflektiert wird. In diesem Falle kunn die primäre Welle bis zu viel größeren Tiefen in den Kristall eindringen als im idealen Kristall, so daß auch die normale Absorption der Strahlen wirksam wird 1).

#### c) Die Formeln für die Intensität der Interferenzen.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, in welch hohem Maße die Intensität der Interferenzmaxima in einem gegebenen Kristall von der Vollkommenheit seines Gitteraufbaues abhängt. Es ergibt sich das scheinbar paradoxe Resultat, daß ideal aufgebaute Kristalle dem absoluten Betrage nach schwächere Interferenzen zeigen als die Kristalle mit Gitterstörungen (Mosaikkristalle). Dies liegt aber nur daran, daß im ersten Falle die Reflexion über einen sehr kleinen Winkelbereich erfolgt, so daß die eingeschlossene Fläche der Reflexionskurve (Maß der Intensität) nur klein ist. Im zweiten Falle erstreckt sich dagegen wegen der Divergenz der reflektierenden Volumenelemente (Gitterbereiche) die Reflexion über ein relativ breites Winkelintervall, was einer größeren Intensität entspricht. Tatsächlich beträgt aber das Reflexionsvermögen eines idealen Kristalles mehr als 50 % (105) der einfallenden Strahlungsenergie, weil der größte Teil der reflektierten Intensität durch Totalreflexion entsteht (vgl. S. 176).

Da die Höhe der Ordinaten der Reflexionskurve im Gebiete der Totalreflexion gleich der Intensität des einfallenden Lichtes und konstant ist, kann als Maß der Intensität auch die Winkelbreite der Reflexionskurve gewählt werden.

Diese ist (12, 71) beim Bragg'schen und Drehkristallverfahren nach der Ionisationsmethode experimentell bestimmbar. Ist  $I_0$  die Intensität des monochromatischen Primärstrahles, so tritt während der Zeit t die Energie  $I_0$ t in die Ionisationskammer ein. Bezeichnet man mit E den Gesamtbetrag der reflektierten Energie in der Zeit t, so ist bei der Totalreflexion  $E=I_0$ t und  $E/J_0=t$  eine Zeitgröße. Dreht sich der Kristall während dieser Zeit um den Winkel  $\varrho_0=\omega t$  im Bogenmaß, und ist  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit, so ist  $\frac{E\omega}{I_0}$  die Winkelbreite im Bogenmaß. Das ist aber das Maß der reflektierten Intensität im Gebiete der Totalreflexion (71). ("Integrales Reflexionsvermögen" nach Darwin.)

#### α) Intensität im idealen Gitter.

Im einfachen idealen Gitter wird die reflektierte Intensität (65) nach Darwin beim Auftreffen unpolarisierter, monochromatischer Primärstrahlung auf die zur Kristalloberfläche parallelen Netzebenen

<sup>1)</sup> Auch für kleine an sich einheitliche Kristalle wird die Wechselwirkung der Interferenzstrahlen schwach, so daß hier die Laue'sche Theorie mit guter Annäherung gilt (P. P. Ewald 103).

$$\frac{\mathbf{E}\boldsymbol{\omega}}{\mathbf{I}_0} = \frac{8}{3\pi} \mathbf{N} \frac{\mathbf{e}^2}{\mathbf{m}\mathbf{e}^2} \mathbf{F} \cdot \lambda^2 \frac{1}{\sin 2\theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{B}(\mathbf{T})\sin^2\theta\right),$$

wo N die Zahl der beugenden Teilchen im cem Kristallsubstanz, m die Masse, e die Ladung des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\theta = \alpha$  der Bragg'sche Glanzwinkel, F das Beugungsvermögen eines Atoms,  $\frac{1+\cos^2 2\,\theta}{2}$  der Polarisationsfaktor und exp

der Debye-Faktor (vgl. z. B. 103, S. 273) ist.

Dabei ist angenommen, daß das Gebiet der Totalreflexion <sup>3</sup>/<sub>4</sub> der Winkelbreite des Reflexionsmaximums beträgt.

Bei EWALD lautet die Formel im Gebiete der Totalreflexion bis auf den Debye- und Polarisationsfaktor

Int. proportional zu: 
$$\frac{4}{\Omega \sin 2\theta}$$
, wo  $\Omega = \frac{1}{2\pi N} \frac{m}{e^2} (\omega_0^2 - \omega^2)$ ,

wobei  $\omega$  die Frequenz der einfallenden Welle und  $\omega_0$  die Eigenfrequenz der Dipole ist. Ewald schätzt den Betrag der totalreflektierten Intensität zur gesamten reflektierten Intensität zu wenigstens  $80^{\circ}/_{0}^{-1}$ ).

In einem idealen Gitter mit Basis wird die Intensität in diesem Falle nach Ewald proportional zum Betrage der Strukturamplitude |S| und zum Cotangens des Glanzwinkels, soweit es sich um das Gebiet der Totalreflexion handelt ( $\theta < 45^{\circ}$ , vgl. S. 176). Entsprechend ist auch der Wärmefaktor wegen der verschiedenen Schwingungsamplituden der Atome ein komplizierter Ausdruck, der wegen seiner Richtungsempfindlichkeit nicht von der Strukturamplitude getrennt werden darf. Vielmehr ist im Strukturfaktor jede Atomamplitude (Beugungsvermögen F eines Atoms) mit dem zugehörigen Exponentialausdruck zu multiplizieren (103).

#### β) Intensität im Mosaikgitter.

Im unvollkommenen zusammengesetzten Raumgitter, dessen extremen Typ das Mosaikgitter darstellt, läßt sich die reflektierte Intensität in zwei Fällen einfach berechnen (65, 68). Im ersten Fall handelt es sich um Reflexion im auffallenden Licht an Netzebenen, die zur Kristalloberfläche parallel liegen (Bragg-Fall)<sup>2</sup>). Bezeichnet man mit Q die Größe (12):

<sup>1)</sup> Es können demnach sprungweise Änderungen der reflektierten Intensität eintreten, wenn die Frequenz der einfallenden Welle mit einer Eigenfrequenz übereinstimmt. Dies dürfte für schwere Atome bei der Streuung mittelharter Röutgenstrahlen zutreffen, wie von Mark und Szilard am RbBr und am SrCl<sub>2</sub> nachgewiesen wurde (vgl. auch 73).

 $<sup>^2</sup>$ ) In diesem Falle erfolgt die Reflexion in einem Winkelbereich symmetrisch um einen Winkel $\Theta_{\rm m}$ , der vom Laue-Bragg'schen Winkel $\Theta_{\rm 0}$  etwas abweicht. In

$$\frac{1}{2} \frac{N^{2}\lambda^{2}}{m^{2}} \frac{1 + \cos^{2}2\theta}{2} e^{-B(T)\sin^{2}\theta} \cdot |S|^{2}, \frac{1}{2}$$

and the reference intensität im Falle, daß der Kristall mit s and the Reflexionsintervall ge-जिल्हाम अर्थन्ति

$$\frac{E\omega}{I_{\omega}} = \frac{Q}{2\mu'}$$

van der Strahlen im Kristall ist. to ... a segret su'à somit proportional dem Quadrate . . seed en Beerages S der Strukturamplitude und ungekedre proportional au sin  $2\theta$ ,  $(\theta = \alpha)$ .

The Fall (1888 Fall) wird eine dünne Kristallplatte che is is a mil die Sedexion au den inneren zur Oberfläche senk-- . . . Ve ebenen beim Durchdrehen des Kristalles durch den Solar is a Kell gemessen. Die reflektierte Intensität ergibt sich m det er gen Beschhungen und Hilfsgrößen proportional zu:

$$\frac{E\omega}{L} = Q \cdot \frac{t_0}{\cos \theta} e^{-\frac{\mu t_0}{\cos \theta}},$$

v – is l'ale der Kristsliplatte, θ der Glanzwinkel und μ der Das Maximum der reflektierten Trans an voll anter gleichen Umständen dann ein, wenn die increased in Kissa place umgekehrt proportional zum linearen Absit in skie the tree and ist 68, 12). In letzterem Falle erreicht die Were  $\frac{8}{L}$  /max  $\frac{Q}{e\mu}$ , der  $\frac{2}{e=2,718}$  mal kleiner ist als im gravery in

# r) Pbergangsformen.

The Service in the Service in einem Gitter, das einen Übergangstyp vom and the same of the Massing of the darstellbar, wenn der Absorptionskoeffizient  $\omega_0 = 1$   $\omega_0$ 

... z Ele Sills entstellen Winkel O. der Abszissenwert Null, dem Winkel S are No. 1 og 83, 113. Wenn die Netzebenen nicht parallel zur Kristall-Andrew Marie Designations Sedexion, werden die Abweichungen vom Braggsan in the street of the stree grader , Til'.

Il Bertgied ies Wärmeinkturs vgl. die Bemerkung oben.

and the second s were less to the second in Ducke des Kristallschliffes umgekehrt proportional ... CS 1860e 75 opten gemacht wird, ist für den Fall der Laur-The second second

der sowohl den Fall des Mosaik- wie des idealen Kristalles umfaßt. Wenn k $\varrho$  groß wird gegen  $\mu_0$ , wie es im Augenblick der Reflexion beim idealen Gitter der Fall ist, so wird  $\varrho \sim |S|$ , also der Strukturamplitude proportional, im anderen Falle wird  $\varrho \sim |S|^2$ , also prop. zum Quadrat der Strukturamplitude, wie es die Theorie verlangt. Später haben Bragg, James und Bosanquet (68) die Proportionalität mit der Intensität im Nenner der obigen Formel aufgegeben und für k $\varrho$  den allgemeinen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  gesetzt  $^1$ ). Die Summe  $\mu_0 + \varepsilon = \mu$ , der "effektive" Absorptionskoeffizient ist nicht mehr konstant, sondern nimmt für eine gegebene Wellenlänge mit dem Reflexionswinkel ziemlich rasch ab  $^2$ ).

#### d) Der Einfluß des Atombaues auf die Röntgeninterferenzen.

Das Beugungsvermögen (F) eines Atoms bzw. Ions ³), definiert als Verhältnis der Zerstreuung der Röntgenstrahlen an einem reellen, ausgedehnten Atom zur Zerstreuung an einem isolierten freien Elektron (Atomfaktor nach P. P. Ewald 103), ist keine Konstante, sondern hängt von der Verteilung der Elektronen im Atom und dem Winkel zwischen einfallendem und abgebeugten Strahl  $2\alpha$  ab ⁴). Daneben ist auch eine Abhängigkeit von der Frequenz der einfallenden Welle anzunehmen, es ist durch direkte Versuche wahrscheinlich. daß für schwere Atome Resonanzerscheinungen eintreten können, wenn die Frequenz der Primärstrahlung sich einer Eigenfrequenz nähert (vgl. P. P. Ewald (69), sowie Anm. 1 S. 179. Bei genügend weiter Entfernung von einer Eigenfrequenz kann F in der Form angesetzt werden:  $F = z \Phi(2\alpha)$ , wobei z die Gesamtzahl der Elektronen im Atom bzw. Ion, und  $\Phi(2\alpha)$  eine Funktion des Beugungswinkels  $(2\alpha)$ 

<sup>1)</sup> Die experimentelle Bestimmung von  $\varepsilon$  für einen gegebenen Kristall bereitet erhebliche Schwierigkeiten, die sich jedoch in eleganter Weise durch ein von den genannten Autoren angegebenes Verfahren lösen lassen (68, 87).

<sup>2)</sup> Die an einer Kristallplatte reflektierte Intensität hängt unter sonst gleichen Umständen wegen der geringen Eindringungstiefe der Strahlen besonders stark von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Natürliche Kristallflächen von äußerlich tadelloser Beschaffenheit oder frische Spaltflächen verhalten sich angenähert ideal und ergeben eine sehr geringe Winkelbreite der Reflexion, dagegen ist das Reflexionsgebiet bei geschliffenen bzw. polierten Flächen viel größer, als man nach der Theorie erwarten sollte, wahrscheinlich, weil beim Schleifprozeß eine Deformation und Zerteilung der Oberflächenschichten eintritt, die auch beim Polieren nicht beseitigt wird. Die Schichten in der Nähe der Oberfläche verhalten sich angenähert wie bei einem Mosaikkristall (vgl. 12). Aus diesem Grunde darf man auch bei Strukturbestimmungen die Ansprüche bezüglich Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Intensitäten nicht allzu hoch spannen und muß, um ganz sicher zu gehen, stets mehrere Exemplare von Kristallen mit verschiedener Art der Vorbereitung untersuchen.

<sup>3)</sup> Diese Funktion (Laue-Funktion) wird bei M. v. Laue in dem genannten Artikel (21) mit & bezeichnet. Sie entspricht dem "Atomintensitätsfaktor" von Ewald (103).

<sup>4)</sup> Von Hartree (78) sind Tafeln berechnet worden, aus denen F-Kurven für alle Atome abgeleitet werden können vgl. auch 71). Anscheinend bedürfen aber diese Kurven für größere Beugungswinkel einer Korrektur (76, 77).

ist. Im Falle  $2\alpha = 0$  oder wenn  $2\alpha$  sehr klein ist ( $\sin \alpha < 0.1$ ), ist F konstant oder nahezu konstant gleich z, dagegen nimmt F mit

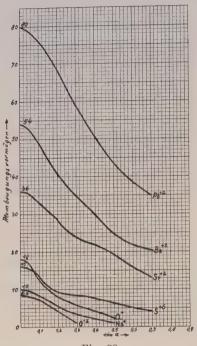


Fig. 28.

Atombeugungsvermögen der Ionen: 0-2, Na+, Cl-, S+6, Sr+2, Ba+2, Pb+2 in Abhängigkeit vom Sinus des Glanzwinkels für Mo-Kα-Strahlung (nach Bragg, James und Bosanquet, sowie James und Randall). Die Zahlen an den Kurven in der Nähe der Ordinatenachse bedeuten die Elektronenzahl im Ion. Zu beachten ist, daß die leichten Atome schon bei kleineren Winkeln auf den halben Wert absinken.

als die schweren Atome.

wachsendem Glanzwinkel im allgemeinen ab 1) Der Verlauf der Kurve  $\Phi(2\alpha)$  ist eine Funktion des Atombaues und seiner Ionisierung und bisher nur für sehr wenige Atome und Ionen experimentell einigermaßen sicher festgelegt (68, 76) (Fig. 28). Die Kenntnis von F ist aber von großer Wichtigkeit nicht nur für unsere allgemeinen Vorstellungen über den Bau der Atome und Ionen, sondern auch für die Strukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen, da in einem Gitter mit verschiedenen Atomsorten das Verhältnis der Atomamplituden nicht konstant bleibt, sondern sich in komplizierter Weise mit wachsendem Glanzwinkel ändert. was die theoretische Berechnung der Intensitäten der reflektierten Strahlen sehr erschwert.

Es ist nach unseren heutigen Kenntnissen vom Bau der Atome und Ionen kaum zu erwarten, daß man in Kristallstrukturen, in denen ein oder mehrere unbekannte Parameter auftreten, mit konstanten Parameterwerten alle auftretenden Intensitäten wird quantitativ erklären können. In der Tat haben sich in allen solchen Fällen z. T. erhebliche Widersprüche von verschiedenen Autoren und auf ver-

schiedenem Wege erhaltenen Parameterwerte ergeben (vgl. A. E. VAN ARKEL (108)).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Tatsache, daß sich F in der Nähe von  $\alpha = 0$  im allgemeinen nur wenig ändert, läßt sich mit Vorteil bei der vom Verfasser angegebenen Kombinationsmethode benutzen, wobei man sich auf den Vergleich der Interferenzen erster Ordnung bei gleichem oder benachbartem Glanzwinkel beschränkt und nur Interferenzen mit kleinem Glanzwinkel berücksichtigt (4). Natürlich ist Sorge zu tragen, daß keine Resonanzerscheinungen auftreten.

#### e) Der Einfluß der Wärmebewegung auf die Interferenzen.

Infolge der Wärmebewegung der beugenden Teilchen im Raumgitter werden die Interferenzmaxima geschwächt und zwar um so mehr, je höher die Ordnung der Interferenz und die Temperatur des Kristalles und je niedriger die Grenzfrequenz seines elastischen Spektrums ist. Die Theorie dieses Temperatureffekts ist zuerst von P. Debye (95) und C. G. Darwin (96) aufgestellt und in den genannten Artikeln von M. v. Laue (21) und R. Gross (22) eingehend wiedergegeben worden. Neuere Untersuchungen experimenteller wie theoretischer Art lassen indessen die Gültigkeit der Theorie zweifelhaft erscheinen, so daß eine quantitative Berücksichtigung des Temperatureffekts zurzeit nicht möglich ist 1).

# 2. Über die quantitative Intensitätsmessung der reflektierten Strahlen.

#### a) Allgemeines.

Während man im allgemeinen für die Bestimmung der Translations- und Raumgruppe eines Kristalles mit der rein geometrischen Vermessung der Interferenzpunkte und dem Vergleich der von der Raumgruppe geforderten Auslöschungen mit den im Diagramm beobachteten auskommt, ist es zur Bestimmung der Basisgruppe, insbesondere der Koordinaten von konstituierenden Punktlagen mit Freiheitsgraden notwendig, die Intensität der Interferenzpunkte heranzuziehen. Die quantitative Vermessung der reflektierten Intensitäten von Röntgenstrahlen im absoluten Maße ist eine sehr schwierige und umständliche Aufgabe und beruht auf der Bestimmung der Absorptionsoder der Wärmewirkung (Bolometer). Bei der Strukturbestimmung kommt man jedoch im allgemeinen bei den monochromatischen Verfahren mit relativen Messungen aus, indem man die Intensitäten der verschiedenen Netzebenen miteinander vergleicht (s. S. 264). Die Bestimmung der relativen Intensitäten läßt sich aber verhältnismäßig einfach mit Hilfe von Ionisations- oder Schwärzungsmessungen durchführen.

Der Ausbau der Ionisationsmethode zu quantitativen Messungen ist für die Zwecke der Strukturbestimmung und der Röntgenspektroskopie vor allem ein Verdienst von W. H. und W. L. Bragg (51). Die Genauigkeit der Messungen ist jetzt mehr als ausreichend für die Strukturbestimmung in Anbetracht der Mängel der Theorie. Da die Methode sowohl in dem klassischen Buch von W. H. und W. L. Bragg (12) als auch in mehreren neueren Publikationen von Bragg, James und

<sup>1)</sup> Näheres vgl. P. P. Ewald (103), sowie J. Waller (109).

Bosanquet (68) und im Buch von H. Küstner (79) eine ausführliche Darstellung gefunden hat, soll hier auf ein weiteres Eingehen verzichtet werden.

Bei der quantitativen Intensitätsbestimmung der Interferenzpunkte aus photographischen Schwärzungsmessungen läßt zurzeit leider der erforderliche Grad der Genauigkeit und Sicherheit noch sehr zu wünschen übrig. Das Schwärzungsgesetz für monochromatische Röntgenstrahlen ist von P. P. Koch und W. Friedrich (80b), R. Glocker und Traub (81) sowie von A. Bouwers (82) experimentell festgestellt worden. Obgleich hier anscheinend sehr einfache Beziehungen zwischen Intensität, Belichtungszeit und Wellenlänge der monochromatischen Strahlen gelten, so werden sie doch von der Plattensorte, und der Art der Entwicklung (Konzentration, Temperatur, Entwicklersorte usw.) verhältnismäßig stark beeinflußt. Das vorhandene Material reicht aber noch nicht aus. um hierüber eine mehr als oberflächliche Kenntnis zu vermitteln (vgl. E. Schlechter (84)).

Wegen der Bedeutung, die die photographische Intensitätsmessung gerade bei der Drehkristallmethode besitzt, soll an dieser Stelle ganz kurz auf das Schwärzungsgesetz für Röntgenstrahlen eingegangen werden.

#### b) Schwärzungsgesetze für Röntgenstrahlen.

Die Beziehung zwischen der Schwärzung s  $(s = \log_{10} I/I_0^{-1})$  und der Intensität (i), Belichtungszeit ti und Wellenlänge ( $\lambda$ ) wird durch die Schwärzungskurve ausgedrückt. Nach Glocker trifft im Bereiche normaler Schwärzung (s < 1, 3) etwa) das Gesetz  $S \sim i \cdot t$  für monochromatische Röntgenstrahlung zu, wobei im Gegensatz zum gewöhnlichen Licht? kein Schwellenwert der Empfindlichkeit besteht (81-84). Im Gebiete großer Schwärzung (s > 1, 3) ist die Schwärzung nahezu proportional dem Logarithmus der Belichtungsenergie  $(e = i \cdot t)$  und ninmt jenseits von s > 4 (81) mit wachsender Belichtungsenergie wieder ab  $(Solarisation)^3$ . Nach A. Bouwers (82) läßt sich der Verlauf der Schwärzung als Funktion der Intensität (i) und der Zeit (t) durch die Formel von Busé:  $S = C \log_2(it/a + 1)$  mit zwei Konstanten C und a mit großer Genauigkeit darstellen. Die Konstante C nimmt asymptotisch mit der Entwicklungszeit zu. Für kleine Belichtungsenergien e = it folgt die Näherungsformel  $S = \frac{C}{a}$  it. Die Form der Schwärzungskurve ist wahrscheinlich für alle für die

 $<sup>^{1}</sup>$ ) I = Intensität des durch die Platte durchgelassenen Lichtes,  $I_{0}$  = Intensität des auffallenden Lichtes. Messung mittels der Mikrophotometer von Hartmann, Koch usw.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Für gewöhnliches monochromatisches Licht gilt bekanntlich das Schwarzschildsche Gesetz  $S = I \cdot t^{1}$ , wobei der Exponent p zwischen 0,75 und 0,95 je nach der Plattensorte schwankt. Für Röntgenstrahlen ist p = 1 oder sehr nahe = 1.

<sup>3)</sup> Streng genommen gilt der angenommene Verlauf der Schwärzungskurve nur für kontinuierliche Belichtung und ist für intermittierende Belichtung noch nicht experimentell geprüft. Es erscheint deshalb von vornherein nicht gleichgültig, ob man den Kristall in einer bestimmten Zeit langsam um seine Achse dreht und den Interferenzstrahl verhältnismäßig lange, aber nur einmal einwirken läßt, oder ob der Kristall in derselben Zeit rasch um seine Achse läuft und die Einwirkung nur um Bruchteile einer Sekunde, dafür aber um so öfter geschieht (vgl. P. P. Ewald, 11).

Kristallstrukturuntersuchung in Frage kommenden Wellenlängen die gleiche (R. Berthold 83, 83 a). Dieses Verhalten der photographischen Platte gegenüber monochromatischen Röntgenstrahlen läßt sich durch das Gesetz ausdrücken:  $S=H(\lambda,\lambda_0)\cdot S_0$  (e), wo  $S_0$  (e) die Schwärzungskurve für die Wellenlänge  $\lambda_0$  und  $H(\lambda,\lambda_0)$  die relative Empfindlichkeit der Platte für die Wellenlänge  $\lambda$  ist, also H=1 für  $\lambda=\lambda_0$ . Über die Form der Empfindlichkeitskurve ist noch nichts Genaueres bekannt, außer daß beim Überschreiten der Silberabsorptionskante ( $\lambda_{\rm Ag}=0.485$  Å) nach kürzeren Wellenlängen zu eine sprunghafte Steigerung der Empfindlichkeit (etwa im Verhältnis 2:1 eintritt; auch bei der Bromabsorptionskante ( $\lambda_{\rm Br}=0.918$  Å) ist ein (allerdings viel kleinerer) Sprung bemerkbar.

Für die monochromatischen Verfahren ist glücklicherweise bei relativen Schwärzungsmessungen die Kenntnis von  $H(\lambda,\lambda_0)$  nicht nötig, sondern nur der genaue Verlauf der Schwärzungskurve  $S_0$  (it), da das Verhältnis zweier Schwärzungen  $S_1/S_2 = S_0$  (e<sub>1</sub>)/ $S_0$  (e<sub>2</sub>) gleich dem Verhältnis entsprechender Ordinaten und im Gebiete normaler Schwärzung direkt gleich dem Verhältnis der Belichtungsenergien  $\frac{i_1\,t_1}{i_2\,t_2}$  wird <sup>1</sup>).

#### c) Abhängigkeit der Schwärzung im Drehkristallphotogramm von der Lage der Netzebenen zur Drehachse.

#### a) Die Häufigkeitszahl.

Wenn infolge der Symmetrie des Kristalles gleichwertige Netzebenen  $\{hkl\}$  vorhanden sind, so liegen ihre Reflexe auf der photographischen Platte bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles auf dem gleichen Debye-Scherrer-Kreis in den Schnittpunkten mit den Kurven  $\varrho = \text{konst.}$ , die mögliche Neigungswinkel  $(\varrho)$  der Netzebenennormalen zur Drehachse darstellen gemäß der Formel:

$$\cos\varrho = \frac{d_{uvw}}{T_{uvw}}(hu + kv + lw) \text{ (vgl. S. 154)}.$$

Bei voller Drehung um 360° liefert jede einzelne Netzebene (hkl) infolge der Zentrosymmetrie des Röntgeneffekts 4 Interferenzpunkte, die symmetrisch zu den Koordinatenachsen liegen (Vierpunktdiagramm nach M. Polanyi (17)). Wir beschränken uns hier auf den rechten oberen Quadranten, dann gibt es im allgemeinen Falle bei beliebiger Lage der Drehachse nur einen Interferenzpunkt (hkl) mit dem Glanzwinkel  $\alpha_{\rm hkl}$  und der Poldistanz  $\varrho_{\rm hkl}$  an derselben Stelle der Platte. Wenn dagegen die Drehachse [uvw] oder der reflektierende Formenkomplex  $\{hkl\}$  eine spezielle Lage im Raumgitter hat, so können mehrere Reflexe nacheinander bei der Drehung an den gleichen Ort der photographischen Platte gelangen, wenn ihre  $\alpha$ - und  $\varrho$ -Winkel gleich groß werden. Diese tritt dann ein, wenn unter den möglichen Kombinationen s = hu + kv + lw = ganze Zahl eine Anzahl gleich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Es wird bei den obigen Betrachtungen vorausgesetzt, daß keine Verstärkerfolie benutzt wird, da infolge der Zusammensetzung der Schwärzung einer mit Verstärkerfolie belichteten Platte aus Röntgenschwärzung und Lichtschwärzung die Verhältnisse komplizierter werden und eine beträchtliche Abhängigkeit der Schwärzung vom veränderlichen Verstärkungsfaktor eintritt (vgl. Schlechter, 84).

wird '). Die Gesamtzahl der möglichen Kombinationen dividiert durch die Zahl der gleichen Kombinationen gibt für ein {hkl} und [uvw] die Zähligkeit des Reflexes auf der betreffenden Schichtlinie an.

Die Häufigkeitszahl hängt demnach außer von der Zahl (z) der gleichwertigen Flächen (wie beim Debye-Scherrer-Verfahren) noch von dem Zonensymbol der Dreh-

achse ab 2).

Wie sich die Häufigkeitszahl in speziellen Fällen ändert, sei am Beispiel der monoklin-prismatischen Klasse dargelegt. Die allgemeinste Flächenform |hkl| ist vierzählig (z = 4) und die Drehung um die beliebige Zonenachse [uvw] gibt je zwei verschiedene \( \rho\_{\cup}\)-Winkel entsprechend den Werten \( s\_1 = hu + kv + lw \) und \( s\_2 = hu - kv + lw^3 \). Wenn die Flächenlage und die Drehachsenlage spezialisiert werden, ergeben sich die in der Tabelle vermerkten Häufigkeitszahlen, also die Zahl der zusammenfallenden Reflexe im rechten oberen Quadranten.

Zahl (h) der in einem Punkt zusammenfallenden Interferenzen einer Form {hkl} im Drehkristallphotogramm eines monoklin-prismatischen Kristalles bei Drehung um 360° um die Achse [uvw].

	Symbol der Drehachse:									
Form:	<b>Z</b>	[uvw]	[ovw]	[uow]	[uvo]	[100]	[010]	[001]		
hkl   okl   hol   hko   100   010   001	4 4 2 4 2 2 2 2	1 1 1 1 1 1	1 1 2 2(*) 1	2 2 1 2 1 2(*)	1 2 1 1 1 1 2(*)	2 4(*) 1 2 1 2(*) 2(*)	2 2 2(*) 2 2(*) 1 2(*)	2 2 1 4(*) 2(*) 2(*) 1		

Die Netzebenen der allgemeinen Form hkl; haben demnach bei Drehung um eine in der [010]-Ebene liegende Zonenachse [uow] oder bei Drehung um die [010] = b-Achse (Digyre) die Häufigkeitszahl 2, andernfalls nur 1.

Die Häufigkeitszahl (h) beeinflußt die Schwärzung der Interferenzpunkte dadurch, daß sich die Schwärzungen aller im einem Punkte zusammenfallenden Spektren addieren bzw. die Intensität des re-

<sup>1)</sup> Allgemein wird man bei der Aussonderung der gleichen Kombinationen so verfahren, daß zunächst alle innerhalb einer bestimmten Kristallklasse möglichen Kombinationen für die allgemeinste Flächen- und Zonenlage aufgestellt werden, dann die verschiedenen speziellen Lagen für 'hkl} und [uvw] eingesetzt werden. (+) Vorzeichen von sentspricht Interferenzen in der oberen Hälfte, (-) Vorzeichen von solchen in der unteren Hälfte der photographischen Platte. Gemäß unserer Einschränkung werden nur die (+)-Zeichen berücksichtigt. Punkte in der 0-ten Schichtlinie zählen naturgemäß doppelt, da hier zwei Schichtlinien zusammenfallen. In der Tabelle ist dies durch ein (\*) angedeutet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Eine ähnliche Betrachtung über die Abhängigkeit der Häufigkeitszahl von der Art der Netzebene und der Zone der Drehachse ist von H. Hoffmann und H. Mark in speziellerer Form angestellt worden (19).

³) Wegen der Zentrosymmetrie des Röntgeneffekts reflektieren die Flächen h $\,$ kl und die parallelen Gegenflächen  $\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$  an dieselbe Stelle, so daß nur zwei verschiedene s-Werte entstehen.

sultierenden Interferenzstrahles das h-fache der Intensität eines Einzelstrahles betragen sollte. Es ergibt sich daraus die Regel, die beobachteten Intensitäten der Interferenzpunkte im Drehkristallphotogramm dureh Division mit der Häufigkeitszahl auf die Intensität des Einzelreflexes zu reduzieren <sup>1</sup>).

Falls die Drehung nur um kleine Winkel durch Hin- und Herschwenken des Kristalles geschieht, ist ein solches Aufeinanderfallen gleichwertiger Reflexe sehr viel unwahrscheinlicher als bei voller Drehung um 360°. Die Häufigkeitszahl kann in diesem Falle durch eine Diskussion der im gegebenen Winkelbereich in die Ausbreitungskugel eintretenden Punkte des reziproken Gitters an Hand der zur Drehachse senkrechten Projektion (vgl. S. 239) leicht ermittelt werden.

#### β) Spezifische Belichtungszeit.

Die Belichtungszeit, während welcher der Interferenzstrahl auf die photographische Platte einwirkt, hängt bei der Drehkristallmethode von der Lage des Interferenzstrahles zur Drehachse in folgender Weise ab:

Bekanntlich (vgl. S. 176) findet die Reflexion an einer Netzebenenschar auch bei parallelem Primärstrahlbündel und vollkommenem Gitterbau stets über einen gewissen Glanzwinkelbereich  $\Delta \alpha$  statt, der von einigen Bogensekunden bis zu mehreren Bogenminuten schwanken kann. In diesem Intervall ist die Reflexion größtenteils total. Ist  $\theta_0 = a_0$  der Bragg'sche Glanzwinkel, entsprechend der Mittelabszisse der Reflexionskurve (vgl. S. 179 Anm. 2), so beginnt die Reflexion

im Augenblick, wo  $a_1 = a_0 - \frac{1}{2} \Delta \alpha$  und endet dann, wenn  $a_2 =$ 

 $a_0 + \frac{1}{2} \Delta a$ . Darnach ist der Reflexionskreis auf der Polkugel nicht mehr eine mathematische Linie, sondern eine endliche Kugelzone von der Breite  $\Delta a$  (Gürtelstreifen nach M. Polanyi 17).

In der stereographischen Projektion der Polkugel (vgl. Fig. 30 c), bei der der Einfachheit halber senkrechter Einfall des Primärstrahles zur Drehachse angenommen wurde, ist der Pol P für eine bestimmte Gitterebene, deren Normale mit der Drehachse den Winkel  $\varrho$  einschließt, gezeichnet. Der Pol P der Netzebene ist in der Stellung (P<sub>1</sub>) eingetragen, wo der Kegel  $\varrho=$  konst. in den Reflexionsstreifen eintritt. Beim Übergang von  $P_1(\alpha_1,\,\varrho,\,\varphi_1)$  nach  $P_2(\alpha_2,\,\varrho,\,\varphi_2)$ , welcher Punkt dem Austritt aus dem Reflexionsstreifen entspricht, dreht sich der Kristall um den Winkel  $\mathcal{L}\varphi$ , der im Bogenmaß gemessen gleich dem Produkt von Winkelgeschwindigkeit ( $\omega$ ) und Zeit (t) ist. Die gesuchte Reflexionszeit (t) ist also gegeben durch t=  $\frac{\mathcal{L}\varphi}{\omega}$ . Zur Bestimmung von  $\mathcal{L}\varphi$  benutzen wir die beiden Gleichungen:  $\sin\alpha_1 = \sin\varrho\cos\varphi_1$ 

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Betrachtung ergibt beim Debye-Scherrer-Verfahren als Maß für die Wahrscheinlichkeit der für die Reflexion an {hkl} günstigsten Lage eines Pulverkorns die Kombinationszahl z, welche im Falle der Holoedrie mit der Flächenzahl der Kristallform {hkl} übereinstimmt (5,22).

und  $\sin \alpha_2 = \sin \varrho \cos \varphi_2$ , die in den beiden Stellungen  $P_1$  und  $P_2$  gelten. Die Differenz beider Gleichungen läßt sich in der Form schreiben:

$$2\sin\frac{\alpha_2-\alpha_1}{2}\cos\frac{\alpha_1+\alpha_2}{2}=\sin\varrho\cdot 2\sin\frac{\varphi_1-\varphi_2}{2}\sin\frac{\varphi_1+\varphi_3}{2}$$

und, da wir wegen der Kleinheit von Δα und Δφ setzen können

$$\begin{cases} \alpha_2 - \alpha_1 = \varDelta \alpha & \begin{cases} \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \alpha_0 & \sin \varDelta \alpha = \varDelta \alpha \\ \varphi_2 - \varphi_1 = \varDelta \varphi & \begin{cases} \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} = \varphi^1 \end{cases} \sin \varDelta \varphi = \varDelta \varphi \end{cases}$$

folgt hieraus:

$$\varDelta \varphi = \frac{\varDelta \alpha \cos \alpha}{\sin \varrho \, \sin \varphi},$$

und mit Benutzung der Gleichung:

 $\sin \varphi \cos \varrho = \cos \alpha \sin \overline{\varphi}$ 

(nach dem Sinussatz im sphärischen Dreieck SPN (vgl. Fig. 30 c S. 194)) ergibt sich einfach:

$$\varDelta \varphi = \frac{\varDelta \alpha}{\sin \bar{\varphi}}.$$

Setzen wir für  $\sin \overline{\varphi}$  den Wert  $\sqrt{1-\frac{\cos^2 \varrho}{\cos^2 \alpha}}$  ein (vgl. S. 196 oben); so kommt:

$$\Delta \varphi = \Delta \alpha \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2 \varrho/\cos^2 \alpha}}.$$

Daraus geht hervor, daß  $\Delta \varphi$  proportional  $\Delta \alpha$  und umgekehrt proportional zum Sinus des Neigungswinkels  $(\bar{\varphi})$  der Einfallsebene zur Drehachse ist. Im Grenzfalle  $\varrho=90^\circ$  wird  $\Delta \varphi=\Delta \alpha$ , so daß bei den Hauptspektren genau wie in der Bragg'schen Anordnung die Kristalldrehung direkt der Winkelbreite  $(\Delta \alpha)$  der Reflexion gleich wird.  $\Delta \varphi$  erreicht sein Maximum, wenn der Kreis  $\varrho=$  konst. den Reflexionskreis  $90-\alpha_2$  berührt (also  $\varrho=\alpha_2$ ) und hat dann die Größe  $\Delta \varphi=\sqrt{2}\,\Delta \alpha\,\mathrm{ctg}\,\alpha_0$ . Die Spektren rechts und links von der vertikalen Symmetrieebene durch die Drehachse berühren sich dann in der Symmetrieebene. Nimmt  $\varrho$  weiter ab, so wird  $\Delta \varphi$  immer kleiner und schließlich =0, wenn  $\varrho$  den Wert  $\alpha_1$  erreicht.

Nennt man  $t_0$  die Belichtungszeit, wenn das Spektrum auf dem Äquator liegt (Hauptspektrum), so wird nach Obigen die Belichtungszeit für ein Nebenspektrum mit gleichem Glanzwinkel:  $t = \varDelta \varphi/\omega = t_0 \ \varDelta \varphi/\varDelta a$  oder explizit  $t = t_0/\sin \bar{\varphi}$ . Zum Vergleich der Spektren ist es daher notwendig, alle Spektren auf den Äquator ( $\varrho = 90$ ") zu beziehen. Indem man die Belichtungsenergie des Nebenspektrums e mit  $\sin \bar{\varphi}$  multipliziert, erhält man die Belichtungsenergie  $e_0$  des gleichen Spektrums reduziert auf den Äquator, also ( $e_0 = e \sin \bar{\varphi}$ ).

(Dies kann auch leicht graphisch geschehen.) Ferner ergibt sich, daß bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse die Belichtungszeiten für alle Spektren auf der gleichen radialen Geraden durch den Ursprung ( $\bar{\varphi} = \text{konst.}$ ) gleich sind, so daß deren Intensitäten unmittelbar verglichen werden können. Da für kleine

¹)  $\varphi$  ist demnach der Winkel im Augenblick der Reflexion unter dem Braggschen  $\preceq \alpha_0$ .

Glanzwinkel  $\alpha$  die Geraden  $\overline{\varphi} =$  konst. angenähert mit den Kurven  $\varrho =$  konst. zusammenfallen (Drehkurven, vgl. Fig. 33 S. 202), so werden auch die Spektren verschiedener Ordnung an ein und derselben Netzebene in diesem Bereich unmittelbar vergleichbar. Ähnliches gilt für die Interferenzen in der Nähe des Äquators.

Einen guten Überblick über die Änderung der  $\mathcal{I}\varphi$ -Werte und damit der Belichtungszeiten (t) in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ( $\overline{\varphi}$ ) auf der photographischen Platte erhält man auch aus dem Verlauf der Kurven  $\varphi = \text{konst.}$  (vgl. Fig. 33 S. 202). Bei der Drehung bewegen sich die Reflexe auf den Kurven  $\varrho = \text{konst.}$  Wo sie die Kreise  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  treffen, tritt die Reflexion ein, und das Reflexionsintervall  $\mathcal{I}\varphi$  ist in erster Näherung durch die Bogenlängen der Kurven  $\varphi = \text{konst.}$  längs der durch den Interferenzpunkt gehenden Kurve  $\varrho = \text{konst.}$  gegeben, wie aus der Figur deutlich zu erkennen ist (vgl. auch S. 201).

Die Abhängigkeit der Belichtungszeit vom Neigungswinkel der Netzebenen gegen die Drehachse steht auch mit der Beobachtung im Einklang, daß gerade bei kleinen Neigungen die kontinuierlichen Spektralbänder besonders intensiv erscheinen, wie es z. B. die Abb. 23 u. 24a sehr gut zeigen. Dies rührt daher, daß die Streifen des kontinuierlichen Spektrums der Röntgenröhre (welches bei der eingehaltenen Spannung gegenüber dem Linienspektrum nur schwach vorhanden ist), bei den Ebenen nahezu senkrecht zur Drehachse viel länger belichtet wurden als bei den steileren Ebenen. Wegen der geringen Winkelbewegungen der Ebenennormalen in der Nähe der Drehachse, ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten monochromatischer Spektren an solchen Netzebenen sehr gering, damit stimmt auch die Beobachtung überein. Nur zufällig wird eine Netzebene eine solche Lage haben, daß sie während der ganzen Dauer der Drehung im Reflexionsbereich bleibt und einen zusammenhängenden Streifen bildet, wie es in der Figur 48, S. 229 zu erkennen ist.

Auch die Divergenz des Primärstrahlbündels  $\delta$  bewirkt eine teilweise Dispersion der Reflexionsbereiche auf der Polkugel und damit eine Erhöhung der Reflexionszeit der Spektren. Es zeigt sich aber, daß die Größe des Winkels  $\varDelta \varphi$  und damit die Belichtungsdauer für alle Spektren gleich ist, weil nur die zur Drehachse senkrechte Komponente zur Wirkung gelangt. Ist der Betrag der Divergenz der Primärstrahlen in der Äquatorebene  $\delta_{\rm h}$ , so wird die Belichtungszeit für alle

Spektren um den konstanten Wert 
$$t_0=\frac{\varDelta\phi}{\omega}=\frac{\delta_h}{\omega}$$
 verlängert 1).

Das Vorhandensein eines kontinuierlichen Spektrums neben der monobzw. dichromatischen Strahlung macht sich bei Drehkristallogrammen, die eine photometrische Auswertung erfahren sollen, störend bemerkbar, da sich die zu seiner Vermeidung erforderliche niedrige Spannung aus Gründen annehmbarer Belichtungszeiten und wegen Überlastung der Röhre oft nicht einhalten läßt.

Zusammenfassend ergibt sich nach Obigem die Vorschrift, die aus den gemessenen Schwärzungen abgeleiteten Belichtungsenergien

¹) Die nicht explizite Formel  $t/t_0 = \varDelta \varphi/\varDelta \alpha$  stimmt mit dem von H. Mark und H. Hoffmann (19) gegebenen Ausdruck  $\tau/\tau_0 = \frac{\varkappa_1 - \varkappa_2}{2 \varDelta \vartheta}$  (l. c. S. 336) überein, wo  $\tau_0 = t_0$  die Reflexionszeit auf dem Äquator,  $\tau = t$  die Reflexionszeit abseits vom Äquator,  $\varkappa_1 - \varkappa_2 = \varDelta \varphi$  der Winkel der Meridianebenen der Anfangs- und Endstrahlen der Reflexion und  $2 \varDelta \vartheta = \varDelta \alpha$  die Winkelbreite der Reflexion auf dem Äquator (Breite des Reflexionskreises) ist. Die Autoren haben diese Formel zur Prüfung der Indizes von gleichen Interferenzen, welche auf verschiedenen Drehkristallphotogrammen auftreten, benutzt.

Ein mit der Formel im Prinzip übereinstimmender Ausdruck ist von H. Ott (85) ohne Beweis angegeben worden  $(\sigma, \vartheta)$  dort entsprechen hier  $90^{\circ} - \varrho_{\rm R}$  und  $2\alpha$ ).

(e=it) der Reflexionsmaxima durch Multiplikation mit der Häufigkeitszahl und Reduktion auf den Äquator vergleichbar zu machen.

### d) Beeinflussung der Intensität durch die Schneidenmethode.

Durch die Schneide, welche an der reflektierenden Oberfläche anliegt, wird der Energieaustausch zwischen dem Primärstrahl und den Sekundärstrahlen behindert, so daß die reflektierte Intensität sich nicht unmittelbar aus den von Ewald und Darwin gegebenen Formeln berechnen läßt. Abgesehen von mehr qualitativen Betrachtungen von H. Seemann (86) liegen experimentelle Untersuchungen über den Schneideneinfluß in der Literatur bisher nur von J. A. Wasastjerna (87) vor, die indessen nicht unmittelbar für den hier vorliegenden Zweck anwendbar sind. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß die reflektierte Intensität mit der Breite der Schneide exponentiell abnimmt und für eine unendlich schmale Schneide u. U. viel kleiner werden kann, als bei der gewöhnlichen Braggeschen Methode.

#### e) Anderweitige Fehlerquellen.

Auf die übrigen Umstände, welche eine quantitative Auswertung der Drehkristallphotogramme erschweren, wie Linienbreite, Absorption der Strahlung im Kristall¹), Abhängigkeit der Schwärzung von der Entwicklung und Fixierung, Plattenfehler (84) u. dgl. soll hier nur andeutungsweise hingewiesen werden, da sie zum Teil Fehler der photographischen Methode überhaupt sind, zum Teil durch besondere Versuchsanordnungen bestimmbar oder vermeidbar sind.

# III. Geometrische Verhältnisse beim Drehkristallverfahren.

#### A. Allgemeine Beziehungen.

# 1. Koordinatensystem im Raum.

Zur gemeinsamen Behandlung der verschiedenen Variationen des Drehkristallverfahrens in der relativen Stellung von Primärstrahl-Drehachse-photographische Platte (bzw. Film) (vgl. S. 122) legen wir ein rechtwinkliges Achsenkreuz zugrunde, dessen Nullpunkt der Mittelpunkt (M) des Kristallpräparates ist. Die z-Achse falle mit der Richtung der Drehachse zusammen, die gleichzeitig die Achse des konzentrischen Filmzylinders bzw. des von der mitbewegten photo-

<sup>1)</sup> Insbesondere werden infolge der Absorption in einem planparallelen Kristallschliff bzw. einem Spaltblättchen die Netzebenen besonders bevorzugt, welche in der Reflexionsstellung unter nahezu streifenden Einfall getroffen werden (103); vorausgesetzt, daß die Kristallplatte in der Ausgangsstellung parallel zum Primärstrahl lag. Vor allem betrifft dies die Netzebenen in der Zone des Primärstrahls (vgl. S. 255).

graphischen Platte bei der Drehung eingehüllten Zylinders ist. Als x- und y-Achse wählen wir die Schnittlinien zweier Ebenen durch die z-Achse mit der Ebene senkrecht zur Zylinderachse (Äquatorebene), die zur z-Achse so liegen wie die x- und y-Achse eines positiven rechtwinkligen Koordinatensystems. Der Primärstrahl falle in der yz-Ebene unter dem perchange generation generation generation generation generation der yz-Richtung zusammenfällt.

In Fig. 29 sei AA = z die Drehachse, M der Kristallmittelpunkt,  $\overrightarrow{SM}$  der Primärstrahl,  $\overrightarrow{MP}$  die Normale einer Netzebene (hkl),  $\overrightarrow{MR}$  der dazugehörige Interferenzstrahl. Ferner sei  $Z_a$  der äußere feste Filmzylinder (Radius  $R_a$ ),  $Z_i$  der innere (bewegliche) Filmzylinder (Radius  $R_i$ ),  $E_a$  die feste Tangentialebene (photographische Platte) an den Zylinder ( $Z_a$ ) senkrecht zur y-Achse und  $E_i$  die (bewegliche) Tangentialebene an den inneren Zylinder  $Z_i$ . Diese sei aus der zu  $E_a$  parallelen Ausgangsstellung durch Drehung um den  $\Rightarrow \psi$  im Uhrzeigersinne in die gezeichnete Stellung im Augenblick der Reflexion an der Netzebene (hkl) gelangt.

Der Primärstrahl  $(\widetilde{SM})$  trifft nach Durchgang durch den Kristall in der Ausgangslage den inneren Filmzylinder  $(Z_i)$  und seine Tangentialebene  $(E_i)$  im Nullpunkt  $S_i$ , den äußeren Filmzylinder  $(Z_a)$  und dessen Tangentialebene  $(E_a)$  im Nullpunkt  $S_a$ . Der Interferenzstrahl  $\overrightarrow{MR}$  trifft den beweglichen Film  $(Z_i)$  im Punkt  $(R_i')$ , dessen bewegliche Tangentialebene  $(E_i)$  im Punkt  $(R_i)$  den festen Film  $(Z_a)$  im Punkt  $(R_a')$  und dessen Tangentialebene  $(E_a)$  im Punkt  $(R_a)$ .

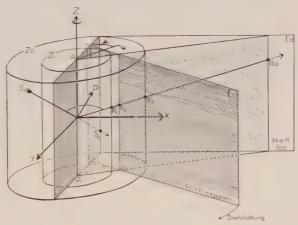


Fig. 29.

#### 2. Koordinatensysteme auf der Polkugel.

#### a) Die Meridianwinkel und Poldistanzen der Röntgenstrahlen und Gitterrichtungen.

Wir denken uns um den Kristallmittelpunkt (M) die Einheitskugel (Polkugel, Lagenkugel) gelegt und alle Strahlen und Richtungen durch ihre Pole (Durchschnittspunkte) auf der Einheitskugel dargestellt. Es sei:

N der Nordpol der Polkugel, gleichzeitig Pol der z-Achse des rechtwinkligen Koordinatensystems (x, y, z).

O der Pol der (-) y-Achse des rechtwinkligen Koordinatensystems (x, y, z).

X der Pol der (+) x-Achse des rechtwinkligen Koordinatensystems (x, y, z).

A der (+) Pol einer wichtigen Zonenachse [uvw] bzw. Gitter-

normale  $(h_0 k_0 l_0)$ .

P der (+) Pol einer beliebigen reflektierenden Netzebene (hkl) im Augenblick der Reflexion der monochromatischen Primärstrahlung (Wellenlänge).

S der (-) Pol des Primärstrahles, den wir uns von vorn auf die Polkugel auffallend denken (Richtung SM).

R der (+) Pol des an der Netzebene (hkl) reflektierten Strahles (Richtung MR).

Wir bedecken die Polkugel mit einem Orthogonal-System von Meridianen ( $\varphi = \text{konst.}$ ) und Breitenkreisen ( $\varrho = \text{konst.}$ ) um einen beliebigen Kugelpol und bringen diesen durch Drehung der Polkugel nacheinander mit den Polen N, A und S und O zur Deckung (vgl. Fig. 30). Wir erhalten auf diese Weise 4 Polarkoordinatensysteme mit den Polen N (System I), A (System II), S (System III) und O (System IV).

I. System (φ', φ') mit Pol N. Die Meridianebene durch den Primärstrahl (S) sei die "Nullmeridianebene", so daß der Pol O' den Meridianwinkel  $\varphi'=0$  hat. Die Polarkoordinaten seien für N ( $\varrho_N' = 0$ ), S ( $\varrho_S'$ ,  $\varphi_S' = 180^\circ$ ), P ( $\varrho_P'$ ,  $\varphi_P'$ ), R ( $\varrho_R'$ ,  $\varphi_R'$ ),  $\mathbf{A} (\varrho_{\mathbf{A}}', \varphi_{\mathbf{A}}'), O (\varrho_{\mathbf{O}}', \varphi_{\mathbf{O}}').$ 

II. System (ρ, φ) mit Pol A. Nullmeridian sei die Ebene durch Primärstrahl (S) und Achse (A), so daß der (+) Pol (S') den Meridianwinkel  $\varphi = 0$  hat (Drehung im Uhrzeigersinne). Die Polarkoordinaten seien für A ( $\varrho = 0$ ), S  $\varrho_S$ ,  $\varphi_S$ ), P ( $\varrho_P$ ,  $\varphi_P$ ), R ( $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$ ),  $N(\varrho_N, \varphi_N)$ ,  $O(\varrho_0, \varphi_0)$ . Für  $\varrho_P$  und  $\varphi_P$  schreiben wir der Kürze halber auch  $\varrho$  und  $\varphi$ , falls keine Verwechselung möglich ist.

III. System (\varrho, \varphi) mit Pol. S. Nullmeridian sei der Meridian durch Primärstrahl (S) und Drehachse (N), so daß alle Punkte auf dem Großkreis SNO'S' den Meridianwinkel  $\overline{\varphi} = 0$  haben. Die Polarkoordinaten seien für  $S(\varrho_s = 0)$ ,  $P(\overline{\varrho_P}, \overline{\varphi_P})$ ,  $R(\overline{\varrho_R}, \overline{\varphi_R}), A(\overline{\varrho_A}, \overline{\varphi_A}), N(\overline{\varrho_N}, \overline{\varphi_N}), O(\overline{\varrho_0}, \overline{\varphi_0}).$  Da R der reflektierte Strahl von S mit Bezug auf P ist und den Reflexionsgesetzen gehorcht, so ist stets  $\overline{\varrho_{\mathrm{R}}} = 2\overline{\varrho_{\mathrm{P}}} =$  $=180-2\alpha$ , wenn  $\alpha$  der Glanzwinkel mit der Wellenlänge  $\lambda$  ist, und  $\overline{\varphi_{\rm R}}=\overline{\varphi_{\rm P}}=\overline{\varphi}$ .

IV. System (\(\bar{\rho}', \bar{\pi}'\) mit Pol O. Nullmeridian sei der Meridian durch OSNO', so daß alle Punkte auf diesem Großkreis den Meridianwinkel  $\overline{\varphi}'=0$  haben. Die Polarkoordinaten seien  $O(\overline{\varrho_{\mathrm{N}}}' = 0)$ ,  $S(\overline{\varrho_{\mathrm{S}}}', \overline{\varphi_{\mathrm{S}}}' = 0)$ ,  $P(\overline{\varrho_{\mathrm{P}}}', \overline{\varphi_{\mathrm{P}}})$ ,  $R(\overline{\varrho_{\mathrm{R}}}', \overline{\varphi_{\mathrm{R}}}', \overline{N}(\overline{\varrho_{\mathrm{N}}}', \overline{\varphi_{\mathrm{N}}}')$ . Bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse fällt das System IV mit III zusammen.

Zum Überblick über die Bezeichungen diene die folgende kleine Tabelle:

Pol	Element	I. System Pol N (e', \varphi')	II. System Pol A (ρ, φ)	III. System Pol S $(\overline{\varrho}, \overline{\varphi})$	$\begin{array}{c} \text{IV. System} \\ \text{Pol O} \\ (\overline{\varrho}' \ \overline{\varphi}') \end{array}$
	Drehachse (z-Achse)	$\varphi_{N}'$ bel.	$e_{\mathrm{N}} = e_{\mathrm{A}}$	$\overline{\varrho_{\mathrm{N}}} = \varrho_{\mathrm{S}}'$ $\overline{\varphi_{\mathrm{N}}} = 0$	$\overline{\varphi_{N}}' = 90^{\circ}$ $\overline{\varphi_{N}}' = 0$
A	Gitterge- rade, fest	$arphi_{\mathbf{A'}}^{\prime}$ $arphi_{\mathbf{A'}}$	$ \varrho_{\rm A} = 0 $ $ \varphi_{\rm A} \text{ bel.} $	$\overline{arrho_{ m A}} = arrho_{ m S} \overline{arphi_{ m A}}$	$\overline{arphi_{ m A}}' = arrho_{ m 0} \ \overline{arphi_{ m A}}'$
0	(—) y-Achse	$\varphi'_0 = 180^\circ$	Q <sub>0</sub> φ <sub>0</sub>	$\overline{\varrho_{0}} = 90 - \varrho_{S}'$ $\overline{\varphi_{0}} = 180^{\circ}$	$\overrightarrow{\varphi_{0}} = 0$ $\overrightarrow{\varphi_{0}} = \text{bel.}$
S	Primärstr.	$\varphi_{S}' = 180^{\circ}$	$\varphi_{\mathrm{S}} = 180^{\mathrm{o}}$	$\overline{\varrho_{\mathrm{S}}} = 0$ $\overline{\varphi_{\mathrm{S}}} = \mathrm{bel}.$	$\overrightarrow{\varphi_{\mathrm{S}}}' = \overline{\varphi_{0}}_{0}$ $\overleftarrow{\varphi_{\mathrm{S}}}' = 0$
P	Netzebene beweglich	$\varphi_{P}$	$ \varrho_{P} = \varrho \\ \varphi_{P} = \varphi $	$\overrightarrow{\overline{\varphi_{\mathrm{P}}}} = 90^{\circ} - \alpha,$ $\overrightarrow{\overline{\varphi_{\mathrm{P}}}}$	$\overline{\varrho_{\mathrm{P}}}' = 90^{\circ} - \alpha', \\ \overline{\varphi_{\mathrm{P}}}'$
R	Interferenz- strahl	$arphi_{ m R'}$	$arphi_{ m R}$ $arphi_{ m R}$	$\overline{\overline{\varphi_{\rm R}}} = 180^{\circ} - 2\alpha$ $\overline{\overline{\varphi_{\rm R}}} = \overline{\overline{\varphi_{\rm P}}}$	$2\overline{\varphi}_{R}' = 180^{\circ} - 2\alpha',$ $\overline{\varphi}_{R}'$

bel. = unbestimmt.

Die Zählung der Meridianwinkel erfolgt im positiven Sinne, wenn man sich senkrecht auf der Polkugel in den 4 Polen N, A, S, O stehend denkt, und die beweglichen Meridianebenen ( $\varphi = \text{konst.}$ ) im Uhrzeigersinne aus dem Nullmeridian herausgedreht werden.

Die stereographische Projektion der Polkugel vom Südpol (unter der Zeichenebene) auf die Ebene senkrecht zur Drehachse durch den Kristall- bzw. Kugelmittelpunkt M (Äquatorebene) ist 1. in Fig. 30a für den Allgemeinsten Fall, 2. in Fig. 30 b für den Fall, daß A — N und 3. in Fig. 30 c für den Fall, daß A — N und S — O wird, wiedergegeben. Im Fall 2 wird System I — II und die  $(\varrho', \varphi') = (\varrho, \varphi)$ . Im Fall 3 wird außerdem System III — IV und  $(\bar{\varrho}', \bar{\varphi}' = \bar{\varrho}, \bar{\varphi})$ .

Bei den Anwendungen muß man nach Möglichkeit den Kristall so justieren, daß die Drehachse einer kristallographischen Richtung (Zonenachse oder Netzebenennormale) parallel steht. Man hat dann nicht nur den Vorteil, daß die Schichtlinien I. oder II. Art oder beide Schichtlinienarten zusammen im Photogramm auftreten, sondern daß auch die Formeln und geometrischen Beziehungen besonders einfach und durchsichtig werden. In den folgenden Betrachtungen legen wir stets diesen Fall zugrunde. Kleine Abweichungen der kristallographischen Richtung von der Drehachse bedingen dann Korrekturen, welche im einzelnen im Abschnitt III. C. angegeben werden.

Wenn es angängig ist, sollte man außerdem versuchen, den Primärstrahl möglichst senkrecht zur Drehachse einzustellen, da dies weitere und erhebliche Vereinfachungen der Formeln mit sich bringt.

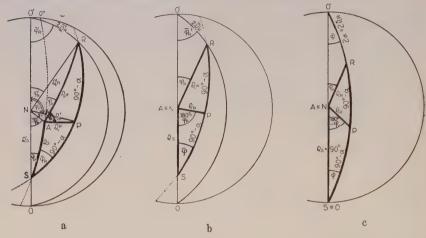


Fig. 30.

Systeme von Polarkoordinaten auf der Polkugel. (Stereographische Projektion auf die Ebene senkrecht zur Drehachse.) a) Polarkoordinaten bei beliebiger Lage der im Kristall festen Richtung (Pol: A) und des Primärstrahles (Pol: S) zu dem im Raume festen Koordinatensystem: x, y, z (z Drehachse, Pol: N) vgl. Fig. 29). b) Polarkoordinaten beim Zusammenfallen der Pole A und N. c) Desgl. beim Zusammenfallen der Pole: A und N, sowie S und O. (Senkrechter Einfall des Primärstrahles.) Erklärung der übrigen Zeichen im Text,

## b) Allgemeine Winkelbeziehungen.

Die vier Systeme von Polarkoordinaten um die Pole N, A, S und O sind nicht unabhängig voneinander. Bei gegebener fester Lage von N, A, S und O auf der Kugel sind die Koordinaten eines beliebigen Punktes der Kugel unter Beachtung des Umdrehungssinnes mit Bezug auf alle Systeme bestimmt, wenn sie mit Bezug auf ein System gegeben sind. Ferner ist der Pol R  $(2\overline{\varrho_R}=2\overline{\varrho_P})$  bei gegebener Lage von P  $(\overline{\varphi_R}=\overline{\varphi_P})$  nach den Reflexionsgesetzen eindeutig bestimmt und umgekehrt P, wenn R gegeben ist.

Von den möglichen Beziehungen zwischen den Polarkoordinatensystemen seien hier nur diejenigen ausgewählt, die für die Auswertung der Drehkristallphotogramme von besonderer Wichtigkeit sind. Weitere Beziehungen lassen sich aus den sphärischen Dreiecken der stereographischen Projektion leicht ablesen.

Durch Beobachtung der Lage der Spektren auf der photographischen Platte oder auf dem in die Ebene ausgebreiteten Film erhält man die rechtwinkligen (x', z') oder die Polarkoordinaten  $(r, \overline{\varphi}_R')$  in der Ebene, und aus diesen mit Hilfe der im Abschnitt III B angegebenen

Koordinatenformeln die Polarkoordinaten des reflektierten Strahles (R) bezüglich des Systems I — II ( $\varrho_R' = \varrho_R, \varphi_R' = \varphi_R$ ) (Pol N = Drehachse) oder bezüglich des Systems IV  $(\overline{\varrho_R}', \overline{\varphi_R}')$  (Pol O = Lot auf die photographische Platte).

Die Auswertung der Drehkristallphotogramme verlangt in erster Linie die Lösung der beiden Aufgaben:

1. Aus den Werten von  $2\overline{\varrho_R}'$ ,  $\overline{\varphi_R}'$ , die durch die Koordinatenwerte bekannt sind, die Werte von  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$ ,  $\varrho$ ,  $\varphi$ ,  $\bar{\varrho} = 90^{\circ} - \alpha$ ,  $\bar{\varphi}$  zu berechnen. Dazu ermittelt man der Reihe nach:

$$\cos \varrho_{\rm R} = \sin 2\overline{\varrho_{\rm R}}' \cos \overline{\varphi_{\rm R}}' \tag{1}$$

$$\operatorname{tg} \varphi_{\mathbf{R}} = \operatorname{tg} 2\overline{\varrho_{\mathbf{R}}}' \sin \overline{\varphi_{\mathbf{R}}}' \tag{2}$$

$$\cos 2\overline{\varrho} = \cos (180^{\circ} - 2a) = \cos \varrho_{\rm R} \cos \varrho_{\rm S} +$$

$$+ \sin \varrho_{\rm R} \sin \varrho_{\rm s} \cos (180^{\circ} - \varphi_{\rm R})$$

$$\sin \overline{\varphi_{\rm R}} \sin \overline{\varphi} = \sin \varrho_{\rm R} \sin \varphi_{\rm R} / \sin 2\alpha$$
(3)

$$\sin \overline{\varphi_{\rm R}} \sin \overline{\varphi} = \sin \varrho_{\rm R} \sin \varphi_{\rm R} / \sin 2\alpha \tag{4}$$

$$\cos \varrho = (\cos \varrho_{\rm R} + \cos \varrho_{\rm s})/2 \sin \alpha \tag{5}$$

$$\cos \varphi = (\cos \varrho \cos \varrho_s - \sin \alpha) / \sin \varrho \sin \varrho_s \tag{6}$$

oder 
$$\sin \varphi = \sin \overline{\varphi_R} \cos \alpha / \sin \varrho$$
 (6a)  
Kontrolle:  $2 \sin \varrho \sin \varphi \sin \alpha = \sin \varrho_R \sin \varphi_R$ . (12)

2. Aus gegebenen Werten von  $\varrho$ ,  $\alpha = 90^{\circ} - \overline{\varrho}$  die Werte  $2\overline{\varrho}_{R}$ ,  $\overline{\varphi}_{R}$ und mit ihrer Hilfe die Koordinaten auf der Platte bzw. dem Film zu ermitteln. Dies geschieht mit Hilfe der Formeln:

$$\cos \varrho_{\rm R} = 2 \sin \alpha \cos \varrho - \cos \varrho_{\rm s} \tag{7} = (5a)$$

$$\cos \varphi_{R} = \frac{\cos 2\alpha + \cos \varrho_{R} \cos \varrho_{s}}{\sin \varrho_{R} \sin \varrho_{s}}$$
(8)  
$$tg \overline{\varphi} = \frac{\sin \varrho_{s} \sin \varrho_{R} \sin \varphi_{R}}{\cos \varrho_{R} + \cos \varrho_{s} \cos 2\alpha}$$
(9)

$$tg\,\bar{\varphi} = \frac{\sin\varrho_{\rm s}\sin\varrho_{\rm R}\sin\varphi_{\rm R}}{\cos\varrho_{\rm R} + \cos\varrho_{\rm s}\cos2\alpha} \tag{9}$$

$$\cos (2\overline{\varrho_{R}}') = \sin \varrho_{R} \cos \varphi_{R}$$

$$\cos \overline{\varphi_{R}}' = \cos \varrho_{R} / \sin 2\overline{\varphi_{R}}'$$

$$(10)$$

$$(11) = (1)$$

Für die logarithmische Rechnung empfiehlt es sich, an Stelle des Kosinussatzes die Neper'schen Analogien (Tangenssätze) zu benutzen.

Ableitung der Formeln: Aus den sphärischen Dreiecken APR und ARS in Fig. 30b folgt mit Benutzung des Kosinussatzes und Berücksichtigung, daß  $\overline{\varphi_{R}} = \overline{\varphi_{P}} = \varphi$ ,  $\overline{\varrho_{P}} = \overline{\varrho} = 90^{\circ} - \alpha$ ,  $\varphi_{P} = \varphi$  and  $\hat{SP} = \hat{PR}$ :

$$\cos\varrho = \cos\varrho_{\rm R}\cos\tilde{\varrho} + \sin\varrho_{\rm R}\sin\bar{\varrho}\cos{\rm ARP}$$
$$\cos\varrho_{\rm s} = \cos\varrho_{\rm R}\cos2\tilde{\varrho} + \sin\varrho_{\rm R}\sin2\tilde{\varrho}\cos{\rm ARP}$$

und nach Multiplikation mit sin 20, sin v und Subtraktion der Gleichungen:  $\cos \varrho = (\cos \varrho_{\rm R} + \cos \varrho_{\rm S})/2 \sin \omega$  (5). Wenn  $\varrho_{\rm R}$  konstant ist, so ist diese Gleichung mit der bekannten Schichtlinienbeziehung identisch (M. Polanyi). Die Gleichungen 1, 2 ergeben sich aus dem Sinus- und Kosinussatz in AONR, aus dem ARSN folgt nach dem Kosinussatz die Gleichung 3 und nach dem Sinussatz die Gleichung:  $\sin 2\alpha \sin \overline{\phi}$ = sin e<sub>R</sub> sin  $\varphi_R$  (4b). Ebenso folgt aus dem J SNP nach dem Kosinussatz:  $\cos\overline{\varrho}_{\rm R} = \sin\alpha = \cos\varrho_{\rm s}\cos\varrho + \sin\varrho_{\rm s}\sin\varrho\cos\left(180^{\rm o} - \varphi\right) \ (6) \quad {\rm und \ aus \ dem \ Sinussatz:}$  $\cos \alpha \sin \overline{\varphi} = \sin \varrho \sin \varphi$  (6a). Beide Gleichungen durcheinander dividiert geben die Gleichung:  $\sin \varrho_{\rm R} \sin \varphi_{\rm R} = 2 \sin \alpha \sin \varrho \sin \varphi$  (Kontrolle). Die Gleichungen 4 und 8 folgen aus dem Sinus- und Kosinussatz in den ARSN und ANRS. Die Gleichung 9 folgt aus dem Sinus- und Kosinussatz in JNRS und 10 aus dem Kosinussatz in AO'NR.

Spezialfall: Senkrechter Einfall des Primärstrahles zur Drehachse ( $\varrho_s=90^{\circ}$ ).

Die Formeln vereinfachen sich im ersten Falle zu:

 $\begin{array}{l} \cos \varrho_{\rm R} = \sin 2\overline{\varrho_{\rm R}}' \; \cos \overline{\varphi_{\rm R}}' \\ \operatorname{tg} \varphi_{\rm R} = \operatorname{tg} 2\overline{\varrho_{\rm R}}' \sin \overline{\varphi_{\rm R}}' \\ \cos 2\overline{\varrho} = \cos \left(180^{\rm o} - 2\alpha\right) = \sin \varrho_{\rm R} \cos \left(180^{\rm o} - \varphi_{\rm R}\right) \\ \operatorname{tg} \overline{\varphi_{\rm R}} = \operatorname{tg} \overline{\varphi_{\rm P}} = \operatorname{tg} \overline{\varphi} = \operatorname{tg} \varrho_{\rm R} \sin \varphi_{\rm R} \\ \cos \varrho = \cos \varrho_{\rm R}/2 \sin \alpha \\ \cos \left(180^{\rm o} - \varphi\right) = \sin \alpha/\sin \varrho \end{array}$ 

oder  $\sin \varphi = \sin \varrho_R \sin \varphi_R/2 \sin \alpha \sin \varrho$ ;

im zweiten Falle lauten die Formeln:

 $\cos \varrho_{\mathrm{R}} = 2 \sin \alpha \cos \varrho$   $\cos \varphi_{\mathrm{R}} = \cos 2\alpha / \sin \varrho_{\mathrm{R}}$  $\operatorname{tg} \bar{\varphi} = \operatorname{tg} \varrho_{\mathrm{R}} \sin \varphi_{\mathrm{R}},$ 

die Formeln 10, 11 bleiben unverändert.

Die genannten Aufgaben lassen sich natürlich auch rein graphisch mit Hilfe des Wulff'schen Netzes lösen. Falls aber eine größere Genauigkeit erzielt werden soll, was oft zur Entscheidung von Zweifelsfällen oder bei Präzisionsmessungen notwendig ist, ist die Berechnung unumgänglich. Ebenso, wenn sehr viele Reduktionen vorzunehmen sind.

Eine Anzahl der oben angegebenen Formeln finden sich bereits bei M. Polanyi (17, 18), sowie M. Polanyi und K. Weissenberg (38), wenn man die Bezeichnungen entsprechend abändert (vgl. die Tabelle S. 196 197). Die Formeln für den senkrechten Einfall waren dem Verfasser bereits 1919 bekannt (vgl. 15a, 90).

# c) Anhang. Vergleich der Bezeichnungen und Symbole des Verfassers mit denen von M. Polanni und seiner Mitarbeiter 1).

Von M. Polanyi (16), M. Polanyi und K. Weissenberg (38) sowie H. Mark (19, 49) sind zur Festlegung der Lage von Netzebenennormalen und Interferenzstrahlen auf der Polkugel ebenfalls Winkelgrößen eingeführt worden, die zum Teil mit den genannten identisch sind, für den Fall, daß die kristallographische Richtung mit der Drehachse (z) zusammenfällt. Zum gleichzeitigen Gebrauch der Formeln seien in folgender Tabelle die Bezeichnungen dieser Größen bei Polanyi und Schiebold gegenübergestellt, da eine unmittelbare Übernahme der Polanyi'schen Symbolik nicht angängig war, zum Teil aus kristallographischen Gründen, zum Teil weil die Bezeichnungen bereits in anderem Sinne verwendet werden.

Bezeichnung nach E. Schiebold.

Bezeichnung nach M. Polanyi, K. Weissenberg und H. Mark.

Faserachse F (\varphi, f), Pol P oder F

- 1) Drehachse AA = Pol N auf der Polkugel
- 2) Äquator = Ebene senkrecht zur Drehachse
- 3) Identitätsperiode in Richtung der Drehachse  $[uvw] = T_{uvw}$

reziproker Identitätsabstand einer paratropen Richtung  $\left(\frac{1}{T}\right) = \varphi_i$ 

Aquator

<sup>1)</sup> Es wäre überhaupt sehr zu begrüßen, wenn eine Normung der Begriffe auf diesem Gebiete recht frühzeitig eintreten würde.

- 4) Pol einer Netzebenenschar (P) auf der Polkugel
- 5) Netzebenenabstand d<sub>hkl</sub> (d)
- 6) Primärstrahl-Einstichpunkt (S)
- 7) Einfallswinkel  $(\varrho_s)$  (spitzer Winkel)
- 8) Nullmeridianebene = Ebene durch Primärstrahl und Drehachse
- 9) Pol eines Interferenzstrahles (R) auf der Polkugel
- 10) Einstichpunkt (R) auf dem Film bzw. Platte
- Einfallsebene Ebene durch Primärstrahl, Netzebenennormale und reflektierten Strahl
- 12) Primärfleckmittelpunkt S<sub>a</sub>' oder S<sub>i</sub>' (bzw. O')
- 13) Glanzwinkel ( $\alpha$ ) ( $\Theta$ )
- 14) Poldistanz einer Netzebenennormale  $(e_{\mathbf{p}} = e)$
- 15) Abstand der photographischen Platte von der Drehachse (R), (R<sub>a</sub>), (R<sub>i</sub>)
- 16)  $\overline{\varphi_{P}}(\overline{\varphi}) = \text{Winkel der Einfallsebene}$ mit der Nullmeridianebene
- 17) φ<sub>P</sub>'(φ<sub>P</sub>) φ = Winkel einer Meridianebene durch die Netzebenennormale mit dem Nullmeridian
- 18)  $\varrho_{R}'(\varrho_{R}) = \text{Poldistanz des reflektierten}$ Strahles von der Drehachse
- 19) \( \varphi\_R' \) (\varphi\_R) = Winkel der Meridianebene durch Drehachse und reflektierten Strahl mit der Nullmeridianebene

Lagensymbol der Netzebene auf der Lagenkugel (M)

Netzebenenabstand (D)

Strahl oder einfallender Strahl, Einstichpunkt S, A

Neigungswinkel der Faserachse  $(\beta)$ 

Nullmeridianebene

Lagensymbol auf der Bildkugel (M)

Einstichpunkt auf dem Film (Q)

Hauptebene

Brennfleck B (D)

spezifischer Gleitwinkel  $\gamma_{\mathrm{D}\lambda}$  oder  $\gamma$  oder  $\vartheta$  Richtungswinkel der Netzebenengruppe  $(\mathrm{D}_\varrho) = \mathrm{Neigungswinkel}$  der Normalen zur Faserachse (Drehachse)

Entfernung der Platte vom Objekt (a)

 $\delta_0$  = Winkel der Hauptebene mit der Nullmeridianebene bei senkrechtem Einfall.  $\delta$ ,  $\delta$ ' die entsprechenden Richtungswinkel für die obere ( $\delta$ ) und untere Halbebene ( $\delta$ ') bei schiefem Einfall

Poldistanz  $(\mu_n)$ 

Aufspaltungswinkel ( $\alpha$ ).

# B. Spezielle Beziehungen bei den einzelnen Anordnungen.

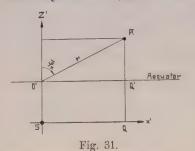
# 1. Anordnungen mit feststehender photographischer Platte.

#### a) Allgemeines.

Die Ebene der photographischen Platte stehe senkrecht zur Ebene durch Drehachse und Primärstrahl (Nullmeridianebene). Durch den Mittelpunkt S' des Primärstrahleinstiches sei das rechtwinklige Koordinatensystem x', z' gelegt, wobei z' parallel zur Drehachse x' senkrecht zur Drehachse liegt.

# b) Koordinaten- u. Winkelgrößen bei schrägem u. senkrechtem Einfall.

α) Rechtwinklige Koordinaten. Es sei (vgl. Fig. 31) R ein Interferenzpunkt mit den Koordinaten x', z', der von dem Interferenzstrahl  $\overrightarrow{MR}$  mit den Koordinaten  $\varrho_R, \varphi_R$  auf der Polkugel erzeugt wird. Dann ist MO' = R, O'Q' = S'Q = x', QR = z',  $QO'MQ' = \varphi_R$ ,  $MRQ' = 90^{\circ} - \varrho_R$ ,  $S'MO' = 90^{\circ} - \varrho_S$  ( $\varrho_S = \text{Einfallswinkel des Pri-}$ 



Rechtwinklige und Polarkoordinaten auf der festen photographischen Platte. S' Primärstrahleneinstich, R Interferenzpunkt, O Einstich der y-Achse (durch O links-rechts Spur der Äquatorebene), Q Projektion von R auf die x'-Achse.

$$\begin{cases} x' = r \sin \overline{\varphi_R}' \\ z' = r \cos \overline{\varphi_R}' + R \cot \varrho_S \end{cases}$$

märstrahles zur Drehachse. Dann ist  $MQ' = R/\cos \varphi_R$ ,  $RQ' = MQ'\cot g \varrho_R$  und  $O'S' = Q'Q = R\cot g \varrho_S$ , also z' = QR = QQ' + Q'R, x' = O'Q' = S'Q, mithin

$$\int_{\mathbf{z}'} \mathbf{x'} = \mathbf{R} \operatorname{tg} \varphi_{\mathbf{R}} \\ \mathbf{z'} = \mathbf{R} (\operatorname{cotg} \varrho_{\mathbf{S}} + \operatorname{cotg} \varrho_{\mathbf{R}} / \cos \varphi_{\mathbf{R}}).$$

eta) Polarkoordinaten. Als Nullpunkt nehmen wir den Punkt Oʻ, der gegen den Primärstrahleinstich (Sʻ) um die Strecke SʻOʻ parallel zur zʻ-Achse verschoben ist. Ist in Fig. OʻR der Fahrstrahl von der Länge r, ightleftarrowzʻOʻR  $= \overline{\varphi}_R$ ʻ (Azimut, im Uhrzeigersinne gezählt), so lauten die Beziehungen zwischen xʻ, zʻ und r,  $\overline{\varphi}_R$ ʻ, sowie zwischen  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$  und r,  $\overline{\varphi}_R$ ʻ,

$$\text{und} \begin{cases} \operatorname{tg} \varphi_{R} \! = \! \frac{r}{R} \sin \overline{\varphi_{R}}' \\ \operatorname{cotg} \varrho_{R} \! = \! \frac{r}{R} \cos \overline{\varphi_{R}}' \cos \varphi_{R} \end{cases}$$

 $\gamma)$  Berechnung von  $\varrho_R, \phi_R$  aus den Koordinaten eines Interferenzpunktes.

Es ist nach Obigem:  $\operatorname{tg} \varphi_R = \frac{x'}{R}$  und  $\operatorname{cotg} \varrho_R = \left(\frac{z'}{R} - \operatorname{cotg} \varrho_s\right) \operatorname{cos} \varphi_R$  und mit Einführung des Hilfswinkels  $\gamma$  aus  $\operatorname{cotg} \gamma' = \frac{z'}{R} / \operatorname{cotg} \varrho_R = \frac{\sin \left(\varrho_s - \gamma\right) \operatorname{cos} \varphi_R}{\sin \varrho_s \sin \gamma}$ , was für die logarithmische Rechnung bequemer ist. Aus  $\varrho_R, \varphi_R$  werden dann bei gegebener Lage von A und S die Winkel:  $\varrho_P = \varrho, \varphi_P = \varphi$  nach den auf S. 195 angegebenen Formeln berechnet bzw. graphisch ermittelt.

δ) Berechnung von  $\overline{\varrho_P} = 90^\circ - \alpha$  und  $\overline{\varphi_P} = \overline{\varphi}$  aus den rechtwinkligen oder den Polarkoordinaten.

Bei der Berechnung aus den rechtwinkligen Koordinaten verfährt man wie oben, indem zuerst  $\varrho_R, \varphi_R$  und dann nach den genannten Formeln  $\overline{\varrho_P}, \overline{\varphi_P}$  gefunden werden. Sind Polarkoordinaten  $(r, \overline{\varphi_P}')$  in der Ebene beobachtet, so empfiehlt sich folgender Gang der Berechnung: Aus  $r = R \operatorname{tg} 2\overline{\varrho_R}'$  und Azimut  $\overline{\varphi_R}'$  findet man:  $\cos \varrho_R = \sin 2\overline{\varrho_R}'$   $\cos \overline{\varphi_R}'$  und  $\operatorname{tg} \varphi_R = \operatorname{tg} 2\overline{\varrho_R}'$   $\sin \overline{\varphi_R}'$  (vgl. S. 195 oben). Daraus nach den Formeln auf S. 195  $\overline{\varrho_P} = 90^\circ - \alpha$ , sowie  $\varrho$  und  $\varphi$ .

ε) Bei senkrechtem Einfall vereinfachen sich die Formeln beträchtlich. Es wird:

$$\begin{cases} x' = R \ tg \ \phi_R \\ z' = R \ cotg \ \varrho_R \ / \cos \phi_R = r \cos \overline{\phi_R} = R \ tg \ 2 \ \alpha \ \sin \overline{\phi} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{Man findet: } & \text{tg } \varphi_{R} = x'/R, \text{cotg } \varrho_{R} = \frac{z'}{R} \cos \varphi_{R} \\ & \text{oder } & \text{tg } \varphi_{R} = \frac{r}{R} \sin \overleftarrow{\varphi_{R}}, \text{cotg } \varrho_{R} = \frac{r}{R} \cos \varphi_{R} \cos \overrightarrow{\varphi_{R}}. \end{aligned}$$

Die Werte von  $\alpha$ ,  $\varphi$ ,  $\varrho$  lassen sich aus den Formeln S. 196 berechnen.

 $\zeta$ ) Für gewisse Anwendungen insbesondere bei dem röntgengoniometrischen Verfahren seien hier noch die Koordinatenformeln angegeben, welche nach Elimination von  $\alpha$  explizit nur von der Poldistanz ( $\varrho_P = \varrho$ ) der reflektierenden Netzebene und von ihrem Meridianwinkel  $\varphi_P = \varphi$  abhängen. Nennt man diesen Winkel in der Ausgangsstellung des Kristalles, also vor Beginn der Drehung  $\varphi_0$ , und ist der Kristall im Augenblick der Reflexion an der Netzebene (hkl) um den veränderlichen Winkel  $\psi$  gedreht worden, so ist  $\varphi = \varphi_0 + \psi$ , wenn alle Meridianwinkel im Sinne des Uhrzeigers von dem Pol O' aus gezählt werden.

Es wird:

$$\mathbf{z}' = \operatorname{R} \operatorname{tg} \varphi_{\mathrm{R}} = \operatorname{R} \mathbf{X}_{1}/\mathbf{X}_{2}$$
 und  $\mathbf{z}' = \operatorname{R} \mathbf{Z}_{1}/\mathbf{X}_{2} + \operatorname{R} \operatorname{cotg} \varrho_{s}$ , wobei:

$$X_1 = 2\sin\varrho\sin\varphi(\cos\varrho\cos\varrho_s - \sin\varrho\sin\varrho_s\cos\varphi)$$

$$Z_1 = \cos \varrho_s \cos 2 \varrho - \sin \varrho_s \sin 2 \varrho \cos \varphi$$

$$X_2 = \sin \varrho_s (1 - 2\sin^2 \varrho \cos^2 \varphi) + \sin 2 \varrho \cos \varphi \cos \varrho_s$$
 ist.

Bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse wird:

$$\mathbf{z}' = \frac{\mathrm{R}\sin^2\varrho \sin{(360^\circ - 2\,\varphi)}}{\cos^2\varrho - \sin^2\varrho \cos{(360^\circ - 2\,\varphi)}} \qquad \mathbf{z}' = \frac{\mathrm{R}\sin{2\,\varrho \cos{(180^\circ - \varphi)}}}{\cos^2\varrho - \sin^2\varrho \cos{(360^\circ - 2\,\varphi)}}$$

und die Polarkoordinaten lauten:

$$\begin{split} \mathbf{r} = & \frac{2 \operatorname{R} \sin \varrho \cos \left(180^{0} - \varphi\right)}{\cos^{2} \varrho - \sin^{2} \varrho \cos \left(360^{0} - 2 \,\varphi\right)} \, \sqrt{1 - \cos^{2} \varrho \sin^{2} (180^{0} - \varphi)} \\ & \quad \text{und } \cot g \, \bar{\varphi}_{\mathrm{R}} = \cot g \, \varrho / \! \sin \left(180^{0} - \varphi\right). \end{split}$$

Ableitung der Formeln: Nach den Formeln auf S. 195 war

$$\begin{split} \cos\varrho_{\mathrm{R}} &= 2\sin\alpha\cos\varrho - \cos\varrho_{\mathrm{S}} \\ \sin\varrho_{\mathrm{R}} &= \sin\varphi_{\mathrm{R}} = 2\sin\alpha\sin\varrho\sin\varphi \end{split} \qquad \begin{aligned} \cos\varphi_{\mathrm{R}} &\sin\varrho_{\mathrm{R}} = \cos2\alpha + \cos\varrho_{\mathrm{S}}\cos\varrho_{\mathrm{R}} \\ \cos\varrho_{\mathrm{R}} &= \cos\varrho_{\mathrm{S}}\cos2\varrho - \sin\varrho_{\mathrm{S}}\sin2\varrho\cos\varphi \end{aligned}$$

und durch Kombination folgen die zur Berechnung der Koordinaten gebrauchten Werte:

$$\begin{split} \operatorname{tg}\, \varphi_{\mathrm{R}} &= \frac{2\sin\alpha\sin\varphi\sin\varrho}{\sin\varrho_{\mathrm{S}} + 2\sin\alpha\sin\varrho\cos\varphi} = \frac{X_{\mathrm{I}}}{X_{\mathrm{S}}} \\ &\frac{\operatorname{cotg}\, \varrho_{\mathrm{R}}}{\cos\varphi_{\mathrm{R}}} &= \frac{\cos\varrho_{\mathrm{S}}\cos2\varrho - \sin\varrho_{\mathrm{S}}\sin2\varrho\cos\varphi}{\sin\varrho_{\mathrm{S}} + 2\sin\alpha\sin\varrho\cos\varphi} = \frac{Z_{\mathrm{I}}}{X_{\mathrm{S}}}. \end{split}$$

Den Ausdruck  $X_3$  erhalten wir durch Umformung von  $\cos 2\,\alpha + \cos \varrho_{\rm S} \cos \varrho_{\rm R}$  in folgender Weise: Es ist  $\sin \alpha = \cos \varrho \cos \varrho_{\rm S} - \sin \varrho \sin \varrho_{\rm S} \cos \varphi$ , dann wird  $\cos 2\,\alpha + \cos \varrho_{\rm S} \cos \varrho_{\rm R} = 1 - 2 \sin^2 \alpha + \cos \varrho_{\rm S} \cos \varrho_{\rm R} = 1 - 2 \sin^2 \alpha + \cos \varrho_{\rm S} \cos \varrho_{\rm R} = 1 - 2 \sin^2 \alpha + \cos \varrho_{\rm S} \cos \varrho_{\rm R} = 1 - 2 \sin^2 \alpha + \cos \varrho_{\rm S} \cos \varrho_{\rm S} - \cos \varrho_{\rm S} \cos \varrho_{\rm S} = \sin^2 \varrho_{\rm S} - 2 \sin \alpha \sin \varrho \cos \varphi \sin \varrho_{\rm S} = \sin \varrho_{\rm S} [\sin \varrho_{\rm S} + 2 \sin \alpha \sin \varrho \cos \varphi]$ . Nach Einsetzen von  $\sin \alpha$  entstehen die genannten Formeln.

c) Die Kurven  $\alpha=$  konst.,  $\varrho=$  konst. und  $\varphi=$  konst. bei der feststehenden photographischen Platte. (Kristallographische Richtungfällt mit der Drehachse zusammen.)

#### $\alpha$ ) Die Kurven $\alpha = konst.$

Alle Sekundärstrahlen, die unter demselben Glanzwinkel ( $\alpha$ ) von den Netzebenen des Kristalles reflektiert werden, liegen im Idealfalle auf einem Kreiskegel mit dem Öffnungswinkel ( $4\alpha$ ) (Spitze im Kristallmittelpunkt M), dessen Achse parallel zum Primärstrahl ist (vgl. Fig. 1).

Die Schnittkurve des Kreiskegels mit der photographischen Platte ist durch die Bedingung gegeben:

 $\cos{(180^{\circ}-2\alpha)} = \cos{\varrho_{\rm R}}\cos{\varrho_{\rm S}} + \sin{\varrho_{\rm R}}\sin{\varrho_{\rm S}}\cos{(180^{\circ}-\varphi_{\rm R})} \ ({\rm vgl. \ S. \ 195}, \ \ {\rm Formel \ 8}).$  Nach Einsetzen der Koordinaten x', z' nach S. 198 und Koordinatenverschiebung parallel zur z'-Achse, so daß X = x'/R, Z = z'/R —  $\cot{g\,\varrho_{\rm S}}$  ergibt sich der Kegelschnitt:  $1+X^2+Z^2=(1+tg^22\alpha)\,({\rm X}\sin{\varrho_{\rm S}}-Z\cos{\varrho_{\rm S}})^2, \ {\rm dessen\ Charakter\ durch\ den\ } \not\sim \varrho_{\rm S} \ \ {\rm des}$  Primärstrahles zur Drehachse bedingt ist. Bei  $\varrho_{\rm S}<45$ , ist die Schnittkurve eine Ellipse, bei  $\varrho_{\rm S}=45$  eine Parabel, bei  $\varrho_{\rm S}>45^{\circ}$  eine Hyperbel.



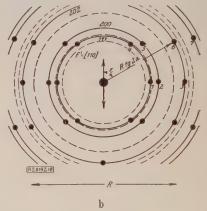


Fig. 32.

- a) Monochromatisches Photogramm einer gepreßten Aluminiumprobe (Kupferstrahlung). Druckstruktur mit [110] in der Druckrichtung.
- b) Schematische Wiedergabe des Photogramms der nebenstehenden Figur. Debye-Scherrer-Kreise ( $\alpha=$ konst.) und Schichtlinien I. Art. Gestrichelte Kreise sind  $\mathbf{K}_{\beta}$ -, ausgezogene Kreise  $\mathbf{K}_{\alpha}$ -Interferenzen.

Bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles auf die photographische Platte bekommt man einfach den Kreis:  $x'^2 + z'^2 = r^2 = R^2 \operatorname{tg} 2\alpha$  (Debye-Scherrer-Kreis) um den Mittelpunkt O' = S' des Primärstrahleinstiches. In Fig. 32 ist ein Diagramm einer Aluminiumprobe wiedergegeben, aus dem die Lage der zusammengehörigen Reflexe einer kristallographischen Form {hkl} auf dem gleichen Debye-Scherrer-Kreis gut zu erkennen ist.

#### $\beta$ ) Die Kurven $\varrho =$ konst.

Beim Drehen des Kristalles ( $\varrho_{\rm P}=\varrho={\rm konst.}$ ) bewegen sich, wie bereits eingangs ausgeführt wurde, die Interferenzpunkte auf Kurvenzügen 4. Ordnung. Bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse und photographischen Platte werden die Kurven  $\varrho={\rm konst.}$  symmetrisch zur x'- und z'-Achse und haben eine lemniskatenähnliche Form (vgl. E. Schiebold (15a) und Fig. 1, 33, 24). Ihre Gleichung erhält man leicht durch Elimination von ( $\alpha$ ) aus den Formeln S. 198( $\varepsilon$ ):

$$\{2 x'^2 \cos^2 \varrho - x'^2 \sin^2 \varrho\}^2 - R^2 \sin^2 2\varrho (x'^2 - x'^2 \cot g^2 \varrho) = 0.$$

Eine Parameterdarstellung zur punktweisen Berechnung erhält man aus den Formeln (S. 199), wenn man  $\varrho = \text{konst.}$  und  $\varphi$  variabel ansieht.

$$\begin{split} \mathbf{x}' &= \frac{\mathbf{R} \sin^2 \varrho \sin 2 \left(180^\circ - \varphi\right)}{\cos^2 \varrho - \sin^2 \varrho \cos 2 \left(180^\circ - \varphi\right)} = \frac{\mathbf{R} \sin 2 \left(180^\circ - \varphi\right)}{\cot \mathbf{g}^2 \varrho - \cos 2 \left(180^\circ - \varphi\right)} \\ \mathbf{z}' &= \frac{\mathbf{R} \sin 2 \varrho \cos \left(180^\circ - \varphi\right)}{\cos^2 \varrho - \sin^2 \varrho \cos 2 \left(180^\circ - \varphi\right)} = 2 \, \mathbf{R} \frac{\cot \mathbf{g} \varrho \cos \left(180^\circ - \varphi\right)}{\cot \mathbf{g}^2 \varrho - \cos 2 \left(180^\circ - \varphi\right)} \end{split}$$

Die Gleichungen zeigen daß der Nullpunkt ein reeller Doppelpunkt mit dem Doppeltangentenpaar z' =  $\pm$  x' ctg  $\varrho$  ist. Diese Doppeltangenten sind zugleich in einem kleinen Bereich um den Nullpunkt Näherungskurven 1. Ordnung. Sie sind leicht durch eine Drehung der Polkugel aus der senkrechten Lage ableitbar. Der von ihnen eingeschlossene Winkel ist gleich dem Öffnungswinkel  $2\varrho$  des bei der Rotation von der betreffenden Netzebenennormale  $(\varrho,\varphi)$  beschriebenen Rotationskegels (vgl. Fig. 1). Die Kurve berührt die Parallelen x' =  $\pm$  R tg (180° –  $2\varrho$ ) in den Schnittpunkten mit der z'-Achse. Nur für  $\varrho > 45$ ° treten im Endlichen geschlossene Kurven auf, andernfalls verlaufen die Kurvenäste ins Unendliche (vgl. Fig. 33).

Die Gestalt der Kurven bei schiefem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse ist in der Literatur ebenfalls mehrfach behandelt worden, am ausführlichsten von J. Leonhardt (48). Eine Parameterdarstellung liefern die Formeln auf S. 199, wenn man  $\varrho =$  koust. und  $\varphi$  als veränderlichen Parameter nimmt. Die explizite Gleichung wird erhalten, wenn man aus beiden Formeln den Winkel  $\varphi$  eliminiert; die entstehende Gleichung ist vom 4. Grade. Eine nähere Diskussion muß jedoch an dieser Stelle unterbleiben; betreffs der Gestalt der Kurven bei verschiedenen  $\varrho$ -Winkeln sei auf die erwähnte Arbeit verwiesen.

# $\gamma$ ) Die Kurven $\varphi = konst.$

Zur Vereinfachung nehmen wir senkrechten Einfall des Primärstrahles an. Dann sind diese Kurven Ellipsen mit der Gleichung:  $\mathbf{z'^2} = \pm 2\,\mathrm{R}\,\mathbf{x'}\,\mathrm{cotg}\,(180^{\circ} - \varphi) + \mathbf{x'^2}\,\mathrm{cos}\,2\,(180^{\circ} - \varphi)/\mathrm{sin}^2\,(180^{\circ} - \varphi), \text{ wobei das positive Vorzeichen bei der Drehung des Kristalls nach rechts, das negative Zeichen bei einer solchen nach links, von dem Nullmeridian (Pol O') aus gesehen, entspricht. Die geometrischen Verhältnisse sind aus der Fig. 33 ohne weiteres ersichtlich. Die große Achse der Ellipsen parallel zur x'-Achse hat die Länge <math>2\,\mathrm{a} = \mathrm{R}\,\mathrm{cotg}\,2\,(180^{\circ} - \varphi),$  der Parameter ist  $\mathrm{p} = \mathrm{R}\,\mathrm{cotg}\,(180^{\circ} - \varphi).$  Auf die engen Beziehungen der Kurven  $\varphi = \mathrm{konst.}$  zur Belichtungszeit wurde bereits auf S. 189 eingegangen.

# d) Die Gestalt der Schichtlinien I. und II. Art auf der feststehenden photographischen Platte.

Als Beispiel sei die Gleichung der Schichtlinien angegeben für den Fall, daß der Primärstrahl senkrecht zur Drehachse und photographischen Platte einfällt.

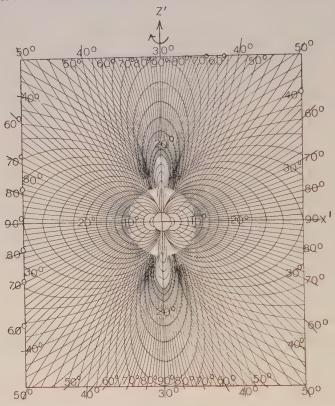


Fig. 33.

Kurven:  $\varrho = konst$ . (Kurven 4. Ordnung) und  $\varphi = konst$ . (Ellipsen) auf der feststehenden photographischen Platte bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse und photographischen Platte. Teilungsintervall  $2^0$ . Die äußeren Ziffern beziehen sich auf die Kurven  $\varrho = konst$ ., die inneren Ziffern auf die Kurven  $\varphi = konst$ .

Den Schichtlinien I. Art entsprechen im Indizesfeld die Geraden:  $z'' = \text{konst.} = \frac{R_0 \lambda s}{2 \text{ T}}; \text{ den zur Drehachse parallelen Schichtlinien II. Art die Geraden: } x'' = \text{konst.} = R_0 \sin \alpha_{h'k'o}^{-1}) \text{ (vgl. S. 171)}. \text{ Gemäß den Ab-}$ 

<sup>1)</sup> h'k'o sind die Indizes einer Netzebene in der Zone der Drehachse [uvw] (vgl. S. 171).

bildungsformeln des Indizesfeldes auf die photographische Platte entsprechen den Geraden: z" = konst. die Kurven 2. Ordnung:

konst. = 
$$\frac{R_0 \lambda s}{2 T}$$
 =  $\frac{R_0}{2} \frac{z'}{\sqrt{x'^2 + z'^2 + R^2}}$  oder  $\frac{z'^2}{R^2 \cot g^2 \varrho_R} - \frac{x'^2}{R^2} = 1$ 

wo  $\cos \varrho_R = \frac{\lambda s}{T} = \text{konst.}$  Das sind die Schichtlinien-Hyperbeln I. Art. Aus dem Abstand  $z_0' = R \cot \varrho_R$  läßt sich  $\varrho_R$  berechnen (S. 242).

Die kleine Achse der Hyperbelschar (s = 0, 1, 2, 3 ...) ist konstant = R, die Exzentrizität ist  $\epsilon = \frac{e}{a} = \frac{1}{\cos\varrho_R} = \frac{T}{\lambda s} > 1$ , woraus hervorgeht, daß die Hyperbeln um so mehr geraden Linien ähnlich werden, je kleiner der Bruch  $\frac{\lambda s}{T}$  wird, d. h. bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$  sind die Schichtlinien nahezu Geraden, wenn T sehr groß wird. Dabei rücken sie sehr nahe zusammen, da cotg  $\varrho_R$  klein ist. Dies trifft für viele organische Kristalle zu.

Dem Geraden x'' = konst. entsprechen auf der photographischen Platte die Kurven 4. Ordnung:

$$konst. = R_0 \sin \alpha_{hko} = \frac{R}{2} \frac{\sqrt{z'^2 + 2\,x'^2 + 2\,R^2 - 2\,R\,\sqrt{x'^2 + z'^2 + R^2}}}{\sqrt{x'^2 + z'^2 + 2\,R^2}}$$

oder in expliziter Form:

$$\{2\cos 2\,\alpha_{hko}\,(x'^2+z'^2+R^2)-z'^2\}^2=4\,R^2\,(x'^2+z'^2+R^2)$$

Die Kurve hat einen imaginären Doppelpunkt im Ursprung; ihre zwei weiteren Schnittpunkte mit der x'-Achse sind x' =  $+ R tg 2 \alpha_{hko}$ Uber den Verlauf der Kurven gibt die Fig. 34 Auskunft. Man erkennt, daß sich die Kurven im Bereiche kleiner Glanzwinkel den Geraden x'=  $+ R tg 2\alpha$  sehr weitgehend annähern, was für die Auswertung von Wichtigkeit ist.

Eine zur punktweisen Berechnung der Schicht linienkurven I. und II. Art

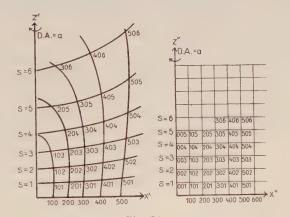


Fig. 34.

Schichtlinien I. (horizontal) und II. (vertikal) Art auf der feststehenden photographischen Platte bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse. (Fall eines einfach kubischen Raumgitters und Drehung um die a-Achse), (s=1=Schichtlinienindex). Linke Figur: Verlauf der Schichtlinien im Drehkristallphotogramm. Rechte Figur:

Verlauf der Schichtlinien im Indizesfeld.

geeignete Parameterdarstellung für den oben behandelten speziellen Fall erhält man aus den Formeln S. 172.

Man berechnet aus x" = konst. =  $R_0 \sin \alpha_{h'k'0} = R_0 \sin \alpha \sin \varrho$ z" = konst. =  $\frac{R_0 \lambda s}{2 T_{uvw}} = R_0 \sin \alpha \cos \varrho$ 

die Winkel  $\alpha$  und  $\varrho$  sowie  $\overline{\varphi}_R$  aus  $\cos \overline{\varphi}_R = \cos \varrho/\cos \alpha$ , dann wird in der Platte  $\mathbf{x}' = \operatorname{Rtg} 2 \alpha \cos \overline{\varphi}_R$  und  $\mathbf{z}' = \operatorname{Rtg} 2 \alpha \sin \overline{\varphi}_R$ .

Die Schichtlinien I. und II. Art bilden ein krummliniges Koordinatennetz, in den Schnittpunkten der Kurven gilt: x"=konst., z"=konst.. In der Fig. 34 ist für den Fall des einfach kubischen Raumgitters das Indizesfeld und das Koordinatennetz der Schichtlinien I. und II. Art auf der photographischen Platte gezeichnet und indiziert worden.

# 2. Anordnungen mit feststehendem photographischem Film (im Abstand R parallel zur Drehachse).

#### a) Allgemeines.

Die Ebene durch Primärstrahl und Drehachse (Nullmeridianebene) schneidet längs der z'-Achse ein, die Äquatorebene in einem Kreis, der bei der Abwicklung in die Ebene in die x'-Achse übergeht (vgl. S. 144). Der Einstichpunkt S' des Primärstrahles ist der Nullpunkt der rechtwinkligen Achsen x', z' (vgl. Fig. 31). Die Benutzung von Polarkoordinaten im abgewickelten Film bietet in diesem Falle keine Vorteile, so daß darauf verzichtet wird, die entsprechenden Formeln hinzuschreiben.

#### b) Koordinaten und Winkelgrößen bei schrägem und senkrechtem Einfall des Primärstrahles.

Mit Verwendung der auf S. 198 angegebenen Formeln erhält man folgende Beziehungen zwischen den rechtwinkligen Koordinaten x', z' und den Lagenkoordinaten  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$  auf der Polkugel:

$$\begin{cases} \mathbf{x}' = \frac{2\pi \mathbf{R}}{360^{\circ}} \cdot \varphi_{\mathbf{R}}^{\circ} \\ \mathbf{z}' = \mathbf{R} \left( \cot \mathbf{g} \, \varrho_{\mathbf{s}} + \cot \mathbf{g} \, \varrho_{\mathbf{R}} \right)^{1} \right) \end{cases}$$

a) Berechnung von  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$  aus den gemessenen Koordinaten x', z'. Es ist:  $\varphi_R = \frac{360^{\circ}}{2 \, \pi_R} \, \text{x'}$ ,  $\cot g \, \varrho_R = \frac{\text{z'}}{R} - \cot g \, \varrho_s$ 

Mißt man x', z' in Millimetern, so gibt der Abstand zweier zusammengehöriger Interferenzpunkte rechts und links von der Nullmeridianebene (2 x') direkt den Winkel  $\varphi_R$  in Graden an, wenn der Kameradurchmesser  $2R = \frac{180^{\circ}}{\pi}$  mm gemacht wird (19).

 $<sup>^{\</sup>scriptscriptstyle 1)}$  Diese Formeln wurden zuerst von M. Polanyi und K. Weissenberg (38) abgeleitet.

 $\beta$ ) Aus  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$  berechnet man dann die übrigen Winkel nach den Formeln auf S. 195/96. Speziell den Glanzwinkel ( $\alpha$ ) findet man aus:

$$\cos (180^{\circ} - 2\alpha) = \cos \varrho_{\rm R} \cos \varrho_{\rm s} + \sin \varrho_{\rm R} \sin \varrho_{\rm s} \cos (180^{\circ} - \varphi_{\rm R}).$$

 $\gamma$ ) Für spätere Anwendungen sollen noch die Formeln zur Berechnung von  $\varrho$ ,  $\varphi$  aus den gemessenen Koordinaten x', z' und umgekehrt zur Berechnung der Koordinaten x', z' aus  $\varrho$ ,  $\varphi$  hingeschrieben werden (vgl. S. 195).

$$\begin{array}{l} \cos\varrho = (\cos\varrho_{\rm R} + \cos\varrho_{\rm s})/2\sin\alpha \\ \sin\varphi = \sin\varrho_{\rm R}\sin\varphi_{\rm R}/2\sin\alpha\sin\varrho \\ & \sin\varphi_{\rm R} = 2\sin\alpha\cos\varrho - \cos\varrho_{\rm s} \\ \sin\varphi_{\rm R} = 2\sin\alpha\sin\varrho\sin\varphi/\sin\varrho_{\rm R} \\ \sin\alpha = \cos\varrho\cos\varrho_{\rm s} - \sin\varrho\sin\varrho_{\rm s}\cos\varphi \end{array}$$

δ) Senkrechter Einfall des Primärstrahles zur Drehachse: Es wird

$$x' = \frac{2 \pi R}{360^{\circ}} \cdot \varphi_R^{\circ}, \ z' = R \cot \varrho_R,$$

und umgekehrt findet man  $\varrho_{\rm R}$ ,  $\varphi_{\rm R}$  aus:  $\varphi_{\rm R}^0 = \frac{360^{\rm o}}{2\,\pi\,{\rm R}}$ x',  $\cot g \varphi_{\rm R} = z'/{\rm R}$ . Der Glanzwinkel  $\alpha$  ergibt sich aus:  $\cos{(180^{\rm o} - 2\alpha)} = \sin{\varrho_{\rm R}}\cos{(180^{\rm o} - \varphi_{\rm R})}$ . Zur Berechnung von  $\varrho$ ,  $\varphi$  benutzt man die Formeln:

$$\begin{cases} \cos\varrho = \cos\varrho_{\mathrm{R}}/2\sin\alpha & \text{und umgekehrt:} \\ \sin\varphi = \sin\varphi_{\mathrm{R}} \operatorname{tg} \varrho_{\mathrm{R}} \operatorname{cotg} \varrho & \begin{cases} \sin\alpha = \sin\varrho\cos(180^{0} - \varphi) \\ \cos\varrho_{\mathrm{R}} = 2\sin\alpha\cos\varrho \\ \sin\varphi_{\mathrm{R}} = \sin\varphi\cot\varrho_{\mathrm{R}} \operatorname{tg} \varrho \end{cases}$$

- c) Die Kurven  $\alpha = \text{konst.}, \ \varrho = \text{konst.}, \ \varphi = \text{konst.}$ 
  - $\alpha$ ) Die Kurven  $\alpha = konst.$

Bei schiefer Lage des Primärstrahles zur Drehachse entstehen transzendente Kurven als Abwicklung der Schnittkurven eines Kreiskegels mit einem zu dessen Achse geneigten Zylinder. Die Kurven werden in der Nähe des Primärstrahleinstiches oder bei sehr großem Filmradius in erster Näherung durch Kegelschnitte dargestellt, welche ähnlich wie die Kegelschnitte auf der photographischen Platte verlaufen (vgl. S. 200).

Bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles sind diese Kurven in der Nähe des Nullpunktes (kleine Werte von  $\alpha$ ) annähernd kreisförmig oder schwach elliptisch und werden deshalb auch als "Debye-Scherrer-Kreise" bezeichnet. Ihre Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} \mathbf{z}' = & \pm \, \mathrm{R} \, \sqrt{\frac{\cos^2 \frac{360^\circ \, \, \mathbf{x}'}{2 \, \alpha \, \, \mathrm{R}}}{\cos^2 2 \, \alpha}} - 1 & \text{oder nach Entwicklung des Cosinus:} \\ & \mathbf{z}'^2 \cos^2 2 \, \alpha = \mathrm{R}^2 \sin^2 2 \, \alpha - \mathbf{x}'^2 + \frac{1}{4} \, \frac{\mathbf{x}'^4}{\mathrm{R}^2} - \dots , \end{aligned}$$

woraus ersichtlich ist, daß für kleine  $\alpha$  bzw. große R die Kurve sich der Ellipse:  $\mathbf{x'^2 + z'^2}\cos^2 2\alpha = \mathbf{R^2}\sin^2 2\alpha$  anschmiegt, mit den Achsen  $\mathbf{z_0'} = \mathrm{R} \tan 2\alpha$  (kleine Achse). Die Ellipse nähert sich stark dem Kreis:  $\mathbf{x'^2 + z'^2} = \mathbf{R^2}\sin 2\alpha$  für kleine  $\alpha$ -Werte.

Die Kurve schneidet die x'-Achse in den Punkten:  $x'=\frac{2\,\pi\,R}{360^{\circ}}\cdot 2\,\alpha^{\circ}$ , worauf bekanntlich die Auswertung der Debye-Scherrer-Diagramme beruht.

Den Kurvenverlauf gibt die Fig. 35 (Taf. I) wieder, welche einer Arbeit von S. Rösch (91) 1) entnommen ist. Das Intervall ist  $\omega = 2^{\circ}$ , die Kurven 5°, 10°, 15°, 20° usw. sind besonders hervorgehoben. Für  $2\alpha = 90^{\circ}$  oder  $\alpha = 45^{\circ}$  zerfällt die Kurve in zwei zur z-Achse parallele Gerade im Abstand x' =  $\pm \alpha$  R, da der zugehörige Interferenzkegel den Öffnungswinkel  $2\alpha = 180^{\circ}$  bekommt.

# $\beta$ ) Die Kurven $\varrho = konst.$

Diese transzendenten Kurven haben einen ähnlichen Verlauf, wie die entsprechenden Kurven auf der feststehenden photographischen Platte (vgl. Fig. 33), solange der Betrag des Radiusvektor vom Nullpunkt nach einem Kurvenpunkt klein ist gegenüber dem Radius des Filmes.

Zur punktweisen Berechnung benutzt man die Formeln für  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Z_1$  S. 198 unten mit  $(\varrho)$  und  $(\varphi)$  als unabhängigen Variablen. Im Falle senkrechten Einfalles des Primärstrahles zur Drehachse ist der Kurvenverlauf in Fig. 36 nach S. Rösen  $(91)^{-1}$ ) wiedergegeben. Die Gleichung ergibt sich durch Elimination von  $\varphi$  aus:  $\sin \varphi = \sin \varphi_R \operatorname{tg} \varrho_R \cot \varrho$  und  $\cos \varphi \sin 2 \varrho = -\cos \varrho_R$  (vgl. S. 205 Mitte), woraus folgt:

$$\sin\varphi_{R} = \sin\frac{360^{\circ}}{2\pi} \frac{\textbf{x'}}{R} = \frac{\textbf{z'}}{R} \cot\varphi \, \varrho \sqrt{\frac{1 - \frac{\textbf{z'}^{2}}{R^{2}} \cot\varphi^{2} \, 2\, \varrho}{1 + \frac{\textbf{z'}^{2}}{R^{2}}}} = \frac{\textbf{x'}}{R} - \frac{1}{8!} \left(\frac{\textbf{x'}}{R}\right)^{3} - \dots$$

nach Entwicklung des Sinus, woraus hervorgeht, daß die Kurven  $\varrho=$ konst. in der Nähe des Nullpunktes annähernd gerade Linien sind, die mit der z'-Achse den  $\geq \varrho$  einschließen. Für  $\varrho<45^\circ$  sind die Kurven lemniskatenähnlich, für  $\varrho=45^\circ$  verlaufen sie längs der z'-Achse ins Unendliche, für  $\varrho>45^\circ$  treten Wendepunkte auf (vgl. Fig. 36).

# $\gamma$ ) Die Kurven $\varphi_P = \varphi = konst.$

Diese transzendenten Kurven verlaufen in der Nähe des Nullpunkts ähnlich wie die Ellipsen auf der photographischen Platte (vgl. Fig. 36). Die einer Drehung ( $\varphi=$ konst.) des Kristalles nach rechts bzw. links entsprechenden Kurven berühren sich im Nullpunkt. Ihre Maxima liegen auf der Kurve  $\varrho=45^{\circ}$ , wie die Fig. 36 Taf. II zeigt (vgl. S. Rösch 91). Für  $\varphi=90^{\circ}$  degenerieren die Kurven in das Geradenpaar:  $\mathbf{x}'=\pm\frac{\pi}{2}\frac{\mathbf{R}}{2}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für die liebenswürdige Überlassung der Tafeln zur Reproduktion möchte der Verfasser Herrn Dr. Rösch auch an dieser Stelle bestens danken. An Interessenten werden die Tafeln in doppelter Vergrößerung vom Leipziger Mineralogischen Institut abgegeben.

#### d) Die Schichtlinien I. und II. Art.

#### a) Die Schichtlinien I. Art.

Die Schichtlinien ( $\varrho_R = \text{konst.}$ ) haben die Gleichungen:  $\mathbf{z}' = \mathbf{R} (\cot g \varrho_s + \cot g \varrho_R)$  und stellen parallele Geraden zur x'-Achse dar (vgl. Fig. 37, 56). Der  $\Rightarrow \varrho_R$  berechnet sich aus der Schichtlinienbeziehung:

$$\cos \varrho_s + \cos \varrho_R = \frac{\lambda s}{T_{nvw}} (s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm ..)$$
 (vgl. S. 242).

# β) Die Schichtlinien II. Art.

Wir beschränken uns auf senkrechten Einfall und nehmen an, daß die Drehachse zugleich mit einer Netzebenennormale zusammenfällt. Dann treten im reziproken Gitter (vgl. S. 170/71) parallele Gittergeraden zur Drehachse auf, die von dieser den Abstand  $\mathbf{x}'' = \mathbf{R}_0 \sin \alpha_{h'k'o} = \mathbf{R}_0 \sin \alpha_0$  haben, wo (h'k'o) 1) die Indizes eines Gitterpunktes in der nullten Schichtebene sind.

Mit Hilfe der Formeln:  $x'' = R_0 \sin \alpha \sin \varrho = R_0 \sin \alpha_{h'k'0} = R_0 \sin \alpha_0$ ,  $x' = \frac{2\pi R}{360^{\circ}} \varphi_R$ ,  $z' = R \cot g \varrho_R$ ,  $\cos 2\alpha = \sin \varrho_R \cos \varphi_R$ ,  $\cos \varrho_R = 2 \sin \alpha \cos \varrho$  ergibt sich für die Schichtlinien II. Art die Beziehung:

 $2\sin^2\alpha_0=1-\sin\varrho_{\rm R}\cos\varphi_{\rm R}-\frac{1}{2}\cos^2\varrho_{\rm R}\ \ {\rm und}\ \ {\rm nach\ Einsetzen\ der}$  Koordinatenwerte:

$$\cos\varphi_{\rm R}\cos\frac{360^{\rm o}}{2\,\pi}\,\frac{{\rm x'}}{{\rm R}}\!=\!\left(\!\cos2\,\alpha_{\rm o}-\frac{1}{2}\,\frac{{\rm z'}^{\rm 2}\!/{\rm R}^{\rm 2}}{1+{\rm z'}^{\rm 2}\!/{\rm R}^{\rm 2}}\!\right)\!\sqrt{1+{\rm z'}^{\rm 2}\!/{\rm R}^{\rm 2}}.$$

Die Schichtlinien schneiden die x'-Achse an den Stellen  $\varphi_{\rm R} = \frac{360^{\rm o}}{2\,\pi} \frac{{\rm x'}}{{\rm R}} = 2\,\alpha_{\rm o}$  d.i.  ${\rm x'} = \frac{2\,\pi_{\rm R}}{360^{\rm o}} \cdot 2\,\alpha_{\rm o}^{\rm o}$  also in den Hauptspektren (h'k'o).

Für kleine Ordinaten (bzw z'/R klein) erhält man die Näherungsformel:  $\cos\frac{360^{\circ}}{2\pi}\frac{x'}{R}=\cos2\alpha_{0}+\frac{1}{2}\frac{z^{2}/R^{2}\cos2\alpha_{0}}{1+z^{2}/R^{2}}, \text{ woraus hervorgeht, daß die Kurven für } \varphi_{R}<90^{\circ}$  sich annähernd wie Ellipsen, für  $\varphi_{R}>90^{\circ}$  annähernd wie Hyperbeln verhalten. Liegt  $\varphi_{R}$  in der Nähe von 90°, so sind die Kurven fast geradlinig parallel zur z'-Achse und krümmen sich mit wachsender z'-Ordinate ein wenig nach außen zu. In der Fig 37 sind eine Anzahl Schichtlinien II. Art schematisch gezeichnet, sie ähneln in ihrem Verlauf stark den Debye-Scherrer Kreisen ( $\alpha=$ konst.). Besonders schön erkennt man diese Kurvenscharen in Drehkristallphotogramm der Fig. 23 vor allem an den äußeren Enden des Filmes ( $180^{\circ}>\varphi_{R}>90^{\circ}$ ).

Die Schichtlinien I. und II. Art bilden auf dem Film ein krummliniges Koordinatennetz, das für die Auswertung der Interferenzen von großer Wichtigkeit ist.

<sup>1)</sup> Index l'=0 bezogen auf die Drehachse (vgl. S. 171).

# 3. Anordnung mit gedrehter photographischer Platte nach H. SEEMANN.

### a) Allgemeines.

Wenn sich (vgl. Fig. 38) der Kristall im Augenblick der Reflexion an der Netzebene (hkl) (Pol P) aus der Ausgangsstellung (Pol P<sub>0</sub>) um den Winkel  $\psi$  herausgedreht hat, ist zugleich die mit ihm fest verbundene photographische Platte aus der zur Nullmeridianebene senkrechten Lage  $E_a$ , wobei sie die Polkugel im Punkt Oʻ berührte, in die um den Winkel  $\psi$  verdrehte Lage  $E_i$  gelangt mit dem Berührungspunkt O". Der Zusammenhang der rechtwinkligen Koordinaten x', z' in der photographischen Platte (z' parallel zur Drehachse, x' die Schnittspur mit der zur Äquatorebene parallelen Ebene durch den

Primärstrahleinstich S') mit den Winkelgrößen  $\varrho_R, \varphi_R$  des Interferenzstrahles auf der Polkugel wird in folgender Weise gefunden:

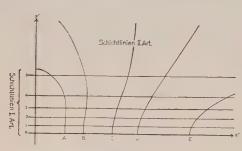


Fig. 37.

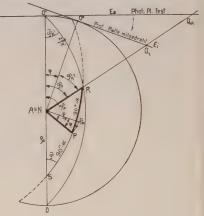


Fig. 38.

Fig. 37. Schichtlinien I. und II. Art auf dem feststehenden photographischen Film bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse. (Schematisch.)

Fig. 38. Polarkoordinaten auf der Polkugel bei der Mitdrehung der photographischen Platte (bzw. bei Mitdrehung des photographischen Films). (Seemann'sche Anordnung.) (Stereographische Projektion auf die Ebene senkrecht zur Drehachse.) A  $\equiv$  N Pol der Drehachse, S Pol des Primärstrahles, Po Pol einer Netzebene in der Ausgangslage, P Pol derselben Netzebene in der Reflexionslage (nach Drehung um den Winkel  $\psi$ ), R Pol des zugehörigen reflektierten Strahles, O' Nullpunkt in der Ausgangsstellung der photographischen Platte (Ea), O'' Nullpunkt nach der Drehung der Platte (Ei) um den Winkel  $\psi$ .  $Q_A$  und  $Q_i$  Projektionen der Interferenzpunkte in der festen und mitgedrehten Platte auf die Äquatorebene.

#### b) Koordinaten und Winkelgrößen bei schrägem und bei senkrechtem Einfall.

Wir setzen voraus, daß die Drehachse mit einer kristallographischen Richtung zusammenfällt. Es sei in Fig. 38: R ein Interferenz-

punkt, O" der Nullpunkt¹). Aus Fig. 38 ist zu erkennen, daß nicht mehr der Winkel O'NR =  $\varphi_R$ , sondern der Winkel O"NR =  $\varphi_R$ ¹ das Maß der Koordinate x' = O" $Q_i$  darstellt. Der Drehwinkel  $\psi$  ist von der Lage der reflektierenden Ebene abhängig und sei deshalb auch mit  $\psi_{hkl}$  bezeichnet, im Augenblick der Reflexion an der Ebene (hkl) wird  $\varphi_R$ ¹ =  $\varphi_R - \psi$ . Dagegen bleibt der Winkel  $\varrho_R$  bei der Drehung unverändert, so daß wir die Koordinaten x', z' in der Form ausdrücken können:

- a)  $\mathbf{x}' = \mathbf{R} \operatorname{tg} (\varphi_{\mathbf{R}} \psi) \text{ und } \mathbf{z}' = (\mathbf{R} \operatorname{cotg} \varrho_{\mathbf{s}} + \mathbf{R} \operatorname{cotg} \varrho_{\mathbf{R}})/\cos (\varphi_{\mathbf{R}} \psi).$
- $\beta$ ) Berechnung von  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$ ,  $\alpha$  aus den gemessenen Koordinaten.
- 1. Wenn  $\psi$  als bekannt vorausgesetzt wird, findet man durch Umkehrung der Gleichungen  $\varrho_R$  und  $\varphi_R$  aus: tg  $(\varphi_R \psi) = x'/R$ ,  $\cot \varrho_R = \left(\frac{z'}{R} \cot \varrho_s\right) \cos (\varphi_R \psi)$ . Die übrigen Winkel berechnen sich nach den Formeln auf Seite 195 in der Reihenfolge:

$$\begin{array}{l} \cos 2\,\alpha = -\cos \varrho_{\rm s}\,\cos \varrho_{\rm R} + \sin \varrho_{\rm s}\,\sin \varrho_{\rm R}\cos \varphi_{\rm R} \\ \cos \varrho = (\cos \varrho_{\rm R} + \cos \varrho_{\rm s})/2\sin \alpha \\ \sin \varphi = \sin \varrho_{\rm R}\sin \varphi_{\rm R}/2\sin \alpha \sin \varrho. \end{array}$$

2. Wenn  $\varphi_0$  bekannt ist, d. h. die Lage der Netzebenennormale vor der Drehung, so berechnet man aus den gemessenen Koordinaten zunächst

$$\sin \varphi = \frac{\sin \varphi_0 - u \cos \varphi_0}{\sin \varrho_s \sqrt{1 + u^2 + v^2}}, \text{ wo } u = \frac{x'}{R}, v = \frac{z'}{R} - \cot \varrho_s,$$

dann 20 aus:

$$\operatorname{tg} 2 \varrho = \frac{\operatorname{a} \operatorname{cotg} \varrho_{s} - \operatorname{v} \operatorname{cos} \varphi}{\operatorname{v} \operatorname{cotg} \varrho_{s} + \operatorname{a} \operatorname{cos} \varphi}, \text{ wo } \begin{array}{l} \operatorname{a} = \operatorname{u} \sin \varphi_{0} + \operatorname{cos} \varphi_{0} \\ \operatorname{b} = \sin \varphi_{0} - \operatorname{u} \operatorname{cos} \varphi_{0} \end{array} \text{ ist } ^{2}).$$

<sup>2)</sup> Zur Ableitung der obigen Formeln drückt man den Tangens und Cosinus der Winkeldifferenz durch die Tang. und Cos. der einfachen Winkel aus. Mit Hilfe der Koordinaten x', z' findet man die Ausdrücke:

$$\label{eq:phiR} \operatorname{tg}\, \varphi_{\mathrm{R}} \! = \! \frac{\mathrm{u} + \operatorname{tg}\, \psi}{1 - \mathrm{u}\, \operatorname{tg}\, \psi} \; \mathrm{und} \; \frac{\operatorname{cotg}\, \varrho_{\mathrm{R}}}{\operatorname{cos}\, \varphi_{\mathrm{R}}} \! = \! \frac{\mathrm{v}}{\operatorname{cos}\, \psi - \mathrm{u}\, \operatorname{sin}\, \psi}.$$

Ersetzt man hierin  $\psi$  durch seinen Wert:

$$\psi = \varphi - \varphi_0$$

so ergeben sich zwei Formeln, die nur noch  $2\varrho$  und  $\varphi$  enthalten und lauten:

$$\begin{array}{l} \cos\varrho_{_{\mathrm{S}}}\cos2\varrho-\sin\varrho_{_{\mathrm{S}}}\sin2\varrho\cos\varphi=\sin\varphi\sin\varphi\sin\varrho_{_{\mathrm{S}}}\,\mathrm{v/b}\\ \cos\varrho_{_{\mathrm{S}}}\sin2\varrho+\sin\varrho_{_{\mathrm{S}}}\cos2\varrho\cos\varphi=\sin\varphi\sin\varphi\sin\varrho_{_{\mathrm{S}}}\,\mathrm{a/b}. \end{array}$$

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

¹) Da der Primärstrahleinstich infolge der Winkeldrehung der photographischen Platte zu einem nach links sich erstreckenden Band auseinander gezogen wird, setzen wir fest, daß der Nullpunkt in der photographischen Platte durch den Einstichpunkt O'=O" in der Ausgangslage, also die rechte Außenkante des Bandes, bestimmt sei. Durch eine geeignete Blende wird übrigens erreicht, daß der Primärstrahl nur einen Augenblick in der Ausgangsstellung die photographische Platte treffen kann, bei der Drehung aber abgeblendet wird, so daß ein scharfer Strich auf der Platte entsteht.

Der Glanzwinkel a bestimmt sich aus:

 $\sin \alpha = \cos \varrho \cos \varrho_s - \sin \varrho \sin \varrho_s \cos \varphi$ , die Winkel  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$  wie oben.

- 3. Wenn sowohl  $\psi$  wie  $\varphi_0$  nicht bekannt sind, so lassen sich  $\varrho, \varphi$  der Netzebene und der Glanzwinkel  $(\alpha)$  nicht unmittelbar berechnen. Daher eignet sich die Seemann'sche Anordnung im allgemeinen nicht zur Indizes- und Glanzwinkelbestimmung. Es ist notwendig, den Parameter  $\psi$  oder  $\varphi$  auf unabhängige Weise zu bestimmen.
- γ) Spezialfall: Senkrechter Einfall des Primärstrahles zur Drehachse (ρ<sub>8</sub> = 90°).

In diesem Falle werden die Koordinatenformeln sehr einfach. Es ist  $\begin{cases} \mathbf{x}' = \mathrm{R} \ \mathrm{tg} \ (\varphi_{\mathrm{R}} - \psi) \\ \mathbf{z}' = \mathrm{R} \ \mathrm{cotg} \ \varrho_{\mathrm{R}} / \cos \ (\varphi_{\mathrm{R}} - \psi)' \end{cases}$ , wo  $\psi = \varphi - \varphi_{\mathrm{0}}$ ;  $\psi$  und  $\varphi_{\mathrm{0}}$  von den Indizes (hkl) abhängig sind, oder wenn man alles in  $\varrho$  und  $\varphi$  ausdrückt:

$$\mathbf{z}' = \frac{-\operatorname{tg} \varphi + \operatorname{tg} \varphi_0 \cos 2\varrho}{+\operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \varphi_0 + \cos 2\varrho} \quad \mathbf{z}' = \frac{-\sin 2\varrho/\cos \varphi_0}{\operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \varphi_0 + \cos 2\varrho}$$

Die Berechnung von  $\varrho$ ,  $\varphi$  und  $\alpha$  aus den gemessenen Koordinaten geht wie oben vor sich, je nachdem  $\psi$  oder  $\varphi_0$  gegeben sind oder nicht.

1.  $\psi$  bekannt. Die Umkehrung der Gleichungen ergibt direkt:

$$\operatorname{tg}\left(\varphi_{\mathrm{R}}-\psi\right)=\mathbf{x}'/\operatorname{R},\ \operatorname{cotg}\,\varrho_{\mathrm{R}}=\frac{\mathbf{z}'}{\operatorname{R}}\,\operatorname{cos}\,(\varphi_{\mathrm{R}}-\psi).$$

Der Glanzwinkel berechnet sich aus:

$$\cos 2 \alpha = \sin \varrho_{\rm R} \cos \varphi_{\rm R}$$
.

2. Ist  $\varphi_0$  bekannt, so verfährt man wie unter  $\beta$  2). Man hat jetzt die beiden Gleichungen:

aus denen man  $\varrho_R$  und  $\varphi_R$  nach den Formeln findet:  $\cos \varrho_R = 2 \sin \alpha \cos \varrho = \sin 2\varrho \cos (180^{\circ} - \varphi)$ 

$$\cos \varphi_{\rm R} = 2 \sin \alpha \cos \varphi = \sin 2\varphi \cos (160 - \varphi)$$

$$\cos \varphi_{\rm R} = \cos 2\alpha / \sin \varphi_{\rm R} \text{ oder tg } \varphi_{\rm R} = \frac{\sin^2 \varphi \sin 2 (180^{\circ} - \varphi)}{1 - 2 \sin^2 \varphi \cos^2 (180^{\circ} - \varphi)}.$$

Den Glanzwinkel (a) findet man aus:  $\sin \alpha = \sin \rho \cos (180^{\circ} - \varphi)$ .

Durch Quadrieren und Addieren folgt:

$$\cos^2 \varrho_s + \cos^2 \varphi \sin^2 \varrho_s = \sin^2 \varphi \sin^2 \varrho_s \cdot \frac{v^2 + a^2}{h^2}$$

andererseits durch Multiplikation der ersten mit:  $\sin\varrho_{\rm s}\cos\varphi$  bzw.  $\cos\varrho_{\rm s}$  und der zweiten mit  $\cos\varrho_{\rm s}$  bzw.  $\sin\varrho_{\rm s}\cos\varphi$  und nach Division der entstandenen Gleichungen:

$$\operatorname{tg} 2 \varrho = \frac{\operatorname{a} \operatorname{cotg} \varrho_{\mathrm{s}} - \operatorname{v} \operatorname{cos} \varphi}{\operatorname{v} \operatorname{cotg} \varrho_{\mathrm{s}} + \operatorname{a} \operatorname{cos} \varphi}.$$

3. Wenn  $\psi$  oder  $\varphi_0$  nicht bekannt sind, ergeben sich dieselben Schwierigkeiten wie oben.

# c) Besonderheiten bei Netzebenen in der Zone des Primärstrahles $(\varphi_0 = 90^0)$ .

Eine weitere Vereinfachung der Formeln ergibt sich im Falle, daß vor Beginn der Drehung der Primärstrahl, welcher senkrecht zur Drehachse vorausgesetzt wird, mit einer wichtigen Zonenachse [uvw] zusammenfällt. Die Netzebenennormalen liegen also in der Ausgangsstellung in der zur Nullmeridianebene senkrechten Ebene, so daß für alle  $\varphi_0=90^{\circ}$  gilt. Dieser Spezialfall ist zuerst von H. Seemann (14) behandelt worden.

H. Seemann geht davon aus, daß der Interferenzkegel einer Netzebenenschar (vgl. Fig. 39) die mitgedrehte photographische Platte in einer Hyperbel schneidet. Physikalisch reell sind aber infolge der begrenzten Divergenz des Primärstrahlbündels nur die Bogenstücke  $(R_1R_2)$  der Hyperbeln, welche die Spiegelbilder des leuchtenden Stückes der Antikathodenfläche (A) darstellen  $^1$ ). Die Spektren auf der photographischen Platte stellen somit Stücke von Hyperbelbögen dar. Der Glanzwinkel ergibt sich aus der großen Achse der Schnitthyperbel: a = R tg  $\alpha$  (R = Plattenabstand). Nennt man X und Y die Koordinaten des Interferenzpunktes, bezogen auf die Hauptachsen der

Hyperbel, so wird:  $\sin \alpha = \frac{X}{\sqrt{X^2 + Y^2 + R^2}}$ . Zur Bestimmung von X und Y schlägt

man um den Primärfleck O" einen Kreis mit dem Radius O"R (= $\sqrt{X^2}+Y^3$ = Länge des Fahrstrahles), der die horizontale x'-Achse in den Punkten  $Q_1$  und  $Q_2$  schneidet. Zieht man  $RQ_1$  und  $RQ_2$ , und durch O" die Parallelen, die  $Q_1R$  und  $Q_2R$  in  $T_1$  und  $T_2$  schneiden, so ist: O" $T_1$ = X und O" $T_2$ = Y. Für ein Hauptspektrum ( $\varrho$ =90°) ist Y=0, also:  $tg \alpha = \frac{X}{R}$ , d. h. der Abstand (X=x') entspricht in diesem Falle der Spektrographenformel.

In dem hier angegebenen Koordinatensystem x',z' erhalten wir in diesem Spezialfall bei Verwendung der Systeme:

$$\begin{split} \varrho_{\mathrm{R}},\, \varphi_{\mathrm{R}}, & \text{ und } \varrho,\, \varphi \text{ mit } \psi = \varphi - 90^{\circ},\, \varphi = 90^{\circ} + \psi, \\ \mathbf{x}' &= \mathrm{R} \, \mathrm{tg} \, (\varphi_{\mathrm{R}} - \psi), \, \, \mathbf{z}' = \mathrm{R} \, \mathrm{cotg} \, \varrho_{\mathrm{R}} / \mathrm{cos} \, (\varphi_{\mathrm{R}} - \psi) \\ \mathrm{oder} \, & \left\{ \begin{aligned} \mathbf{x}' &= \mathrm{R} \, \mathrm{cos} \, (180^{\circ} - 2 \, \varrho) \, \mathrm{cotg} \, (180^{\circ} - \varphi) \\ \mathbf{z}' &= \mathrm{R} \, \mathrm{sin} \, (180^{\circ} - 2 \, \varrho) \, \mathrm{cotg} \, (180^{\circ} - \varphi). \end{aligned} \right. \end{split}$$

Aus diesen Gleichungen ersieht man, da  $\frac{\mathbf{z}'}{\mathbf{x}'} = \operatorname{tg}(180^{\circ} - 2\,\varrho)$  ist, daß die Neigung des Fahrstrahles zur horizontalen x'-Achse doppelt so groß ist wie die Neigung  $(90^{\circ} - \varrho)$  der zugehörigen Netzebene zur Horizontalebene <sup>2</sup>). Somit reflektieren nur Netzebenen, deren Neigung

 $<sup>^{\</sup>rm 1})$  Darunter befindet sich auch der am Mittelstrahl (S $_{\rm 0}{}^{\rm 1}\,\rm M)$  gespiegelte Strahl (MR), der bei unendlich kleiner Divergenz allein auftreten würde.

<sup>2)</sup> Nach den obigen Ausführungen kann man auf diese Weise unmittelbar die Neigungswinkel der Netzebenen in der Zone des Primärstrahles miteinander messen und bei bekannter Kristallstruktur daraus ihre Indizes ableiten (vgl. S. 246).

gegen die Drehachse kleiner als  $45^{\circ}$  ist, auf die eine Hälfte der photographischen Platte. Bei  $45^{\circ}$ -Neigung treten die reflektierten Strahlen in Richtung der Drehachse streifend aus der Kristallplatte aus, wie schon Seemann fand; ist  $90^{\circ} - \varrho > 45^{\circ}$ , so werden die Röntgenstrahlen ins Kristallinnere hineinreflektiert und dort im allgemeinen so stark absorbiert, daß sie auf der anderen Hälfte der photographischen Platte keinen merkbaren Eindruck mehr geben (vgl. die Fig. 39).

Die Berechnung von  $\varrho_R$  und  $\varphi_R$  sowie  $\alpha$  aus den gemessenen Koordinaten kann danach mit Hilfe der Formeln auf S. 211 geschehen. Man findet:

$$tg (180^{\circ} - 2 \varrho) = z'/x' \qquad tg (180^{\circ} - \varphi) = \sin 2\varrho \frac{R}{z'} \text{ oder } \cot g (180^{\circ} - \varphi) = \frac{\sqrt{x'^2 + z'^2}}{R},$$

$$dann \cos \varrho_R = \sin 2\varrho \cos (180^{\circ} - \varphi)$$

$$\cos \varphi_R = \cos 2\alpha / \sin \varrho_R$$

$$\sin \alpha = \sin \varrho \cos (180^{\circ} - \varphi)$$

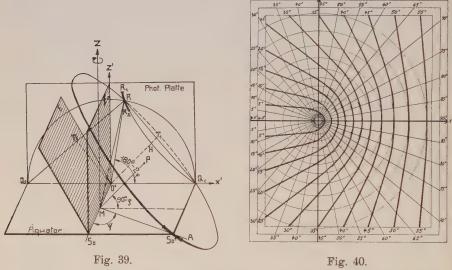


Fig. 39. Entstehung eines "Nebenspektrums" (R) als Schnitt des Interferenzkegels einer Netzebenenschar mit der photographischen Platte. (Nach H. Seemann.) M Kristallmittelpunkt, MP Richtung der Normalen auf der Netzebene E, Z Drehachse, A Stück der Antikathodenfläche,  $\widehat{R_1}$  R2 Spiegelbild von A mit Bezug auf die Ebene E, RHQ1 Schnitthyperbel des Interferenzkegels, S0 und MR zugeordnete Strahlen, x', z' rechtwinklige Koordinaten in der mitgedrehten photographischen Platte mit Nullpunkt O".

Fig. 40. Kurven:  $\alpha = \text{konst.}$  (dick ausgezogen),  $\varrho = \text{konst.}$  (radiale Strahlen) und  $\varphi = \text{konst.}$  (Kreise) auf der mitgedrehten photographischen Platte bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse. (Spezialfall der Netzebenen in der Zone des Primärstrahles  $(\varphi_0 = 90^\circ)$ .)

## d) Die Kurven $\alpha = \text{konst.}$ , $\rho = \text{konst.}$ und $\varphi = \text{konst.}$

Ebenso wie bei der Anordnung mit feststehender photographischer Platte sollen zur weiteren Einsicht in die geometrischen Verhältnisse die geometrischen Örter der Reflexe diskutiert werden, die konstanten Werten von  $\alpha$ ,  $\varrho$ ,  $\varphi$  entsprechen. Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf den senkrechten Einfall des Primärstrahles zur Drehachse.

$$\alpha$$
) Kurven  $\alpha = konst.$ 

Die Interferenzpunkte mit gleichem Glanzwinkel aber verschiedenen  $\varrho$ - und  $\varphi$ -Wert ihrer Netzebenennormalen liegen jetzt nicht mehr auf Debye-Scherrer-Kreisen, wie bei der feststehenden Platte, sondern auf Kurven 4. Ordnung von der in Fig. 40 gezeichneten Gestalt.

Die Gleichung einer solchen Kurve lautet mit den Abkürzungen:

$$\begin{split} \mathbf{a} &= \frac{\mathbf{x}'}{\mathbf{R}} \sin \varphi_0 + \cos \varphi_0, \ \mathbf{b} = \sin \varphi_0 - \frac{\mathbf{x}'}{\mathbf{R}} \cos \varphi_0 \\ \left\{ \mathbf{b}^2 - \cos 2 \, \alpha \left( \frac{\mathbf{x}'^2}{\mathbf{R}^2} + \frac{\mathbf{z}'^2}{\mathbf{R}^2} + 1 \right) \right\}^2 = \mathbf{a}^2 \left( \mathbf{a}^2 + \frac{\mathbf{z}'^2}{\mathbf{R}^2} \right). \end{split}$$

Die reellen Schnittpunkte mit der x'-Achse haben die Koordinaten:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x_1}' = \mathbf{R} \cot g \ (180^{0} - \varphi_0 - \alpha) \\ \mathbf{z_1}' = 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x_2}' = \mathbf{R} \cot g \ (180^{0} - \varphi_0 + \alpha) \\ \mathbf{z_2}' = 0 \end{pmatrix}.$$

Die Schnittpunkte mit der Geraden  $x'=\pm R \cot g (180^{\circ}-\varphi_0)$  sind 2 Doppelpunkte der Kurven mit den Ordinaten  $z'=\pm \frac{R}{\sin \varphi_0} \sqrt{\frac{1-\cos 2\alpha}{\cos 2\alpha}}$ . Die Kurven sind symmetrisch zur x'-Achse, sie besitzen Asymptoten. Infolge der Veränderlichkeit von  $\varphi_0$  erhalten wir für jeden konstanten  $\alpha$ -Wert eine Kurvenschar ( $\alpha=$  konst.,  $\varphi_0=$  konst.). Im Falle  $\varphi_0=90^{\circ}$  werden die Kurven  $\alpha=$  konst. auch zur z'-Achse symmetrisch, die Abszissen der Schnittpunkte mit der x''-Achse sind x'= $\pm$ R tg  $\alpha$ . Die Kurven werden für kleine z' den Kreisen mit dem Radius R tg  $\alpha$  angenähert (vgl. Fig. 40). Die Asymptoten laufen parallel zu den Geraden: z'= $\pm$ x' tg  $\alpha$ .

# $\beta$ ) Kurven $\varrho = konst.$

Bei der Drehung des Kristalles bewegen sich die Interferenzpunkte auf Kurven  $\varrho=$ konst; die im Falle der feststehenden photographischen Platte Kurven 4. Ordnung waren. Bei der Seemann'schen Anordnung werden die Kurven  $\varrho=$ konst. gerade Linien mit der Gleichung:

$$x' \sin \varphi_0 + R \cos \varphi_0 + z' \cot 2 \varrho = 0$$

Diese Geraden bilden eine zweifach unendliche Kurvenschar.

1. Bei festgehaltenen  $(\varphi_0)$ , das ist bei Ebenen, deren Normalen im gleichen Meridian liegen und einer Zonenachse senkrecht zur Drehachse parallel sind, bewegen sich mit veränderlichem  $\varrho$ -Wert die Reflexpunkte auf den Geraden eines Büschels mit dem festen Scheitel  $\begin{cases} \mathbf{x}' = \mathbf{R} \cot g \ (180^o - \varphi_0) \end{cases}$  (in Fig. 40 der Nullpunkt). Der Winkel  $\nu$  einer Geraden des Büschels mit der  $\mathbf{x}'$ -Achse berechnet sich aus

g v= tg  $(180^{\circ}-2\varrho)$  sin  $\varphi_0$ . Jede Gerade entspricht hier im Gegensatz zur festen photographischen Platte nur einer einzigen Netzebene (hkl) und enthält neben den Reflexen steigender Ordnung das an der gleichen Netzebene gespiegelte kontinuierliche Spektrum. Im Falle  $\varphi_0=90^{\circ}$  (Hauptzone) gehen die Geraden sämtlich durch den Nullpunkt und schließen mit der x'-Achse  $> 180^{\circ}-2\varrho$  ein. Dies ist sehr gut aus der Seemann'schen Aufnahme (Fig. 14) zu ersehen, da bei Einstrahlung eines kontinuiertichen Spektrums die Spektralbänder auf den gleichen radialen Geraden liegen.

Der Umstand, daß jeder Geraden  $\varrho=$ konst.  $\varphi_0=$ konst. nur eine einzige bestimmte Netzebene entspricht, ist wertvoll für die weitere Deutung der Diagramme. Zieht man nämlich durch die Mitten der kontinuierlichen Spektralbänder, welche bei einer Röntgenröhre den Untergrund der monochromatischen Linien bilden, Gerade, so geben ihre Schnittpunkte auf der horizontalen Achse (Scheitel  $\varphi_0$ ) den Abstand R cotg (180° —  $\varphi_0$ ) an, woraus  $\varphi_0$  folgt. Da schon bei  $\varphi_0=100^\circ$  dieser Abstand mit R = 50 mm 8,8 mm beträgt, hätten wir so ein relativ einfaches und genaues Mittel die  $\varphi_0$ -Werte zu bestimmen, worauf im Abschnitt Röntgengoniometer näher eingegangen wird.

2. Bei festgehaltenem  $\varrho$ -Wert und veränderlichem Anfangsmeridian  $\varphi_0$  hüllen die zugehörigen Geraden  $\varrho=$  konst. jeweils eine Hyperbel mit der Gleichung  $\frac{\mathbf{z}'^2}{\mathbf{R}^2} \cot \mathbf{g}^2 (180^{\circ} - 2\,\varrho) - \frac{\mathbf{x}'^2}{\mathbf{R}^2} - 1$  ein, deren Scheitel auf der z'-Achse im Abstand  $\pm \, \mathbf{R} \, \mathbf{tg} \, (180^{\circ} - 2\,\varrho)$  liegen. Die Asymptoten der Hyperbel sind die durch den Nullpunkt gehenden Geraden der Schar  $\varrho=$  konst. mit dem Neigungswinkel  $\nu_0=180^{\circ} - 2\,\varrho$ .

 $\gamma)$  Die Kurven  $\varphi=$ konst. bilden ebenfalls eine zweifach unendliche Kurvenschar von Kegelschnitten mit den variablen Parametern  $\varphi_0$  und  $\varphi.$  Die eine Schar entspricht einem festen  $\varphi_0$ - und veränderlichen  $\varphi$ -Wert und stellt bei kleinen Drehwinkeln eine Ellipsenschar dar. Im Falle  $\varphi_0=90^{\circ}$  (Hauptzone) geht die Ellipse in einen Kreis mit dem Radius R $\cot \psi=\mathrm{R} \lg (180^{\circ}-\varphi)$  über; das bedeutet aber, daß die Spektralbänder dieser Netzebenen, welche im kontinuierlichen Licht entstehen, alle gleich lang werden, wie auch die Fig. 14 zeigt.

## e) Die Schichtlinien I. und II. Art.

- α) Die Schichtlinien I. Art sind wiederum Hyperbeln als Schnittlinien der photographischen Platte mit den Kegeln  $\varrho_R = \text{konst.}$  Ihre Gleichung lautet:  $\frac{z'^2}{R^2} \operatorname{tg}^2 \varrho_R \frac{x'^2}{R^2} = 1$ . Die Schnittpunkte mit der z'-Achse haben von O" den Abstand z' =  $\pm R \operatorname{tg} \varrho_R$ , die Asymptoten schließen den Winkel  $\varrho_R$  mit der z'-Achse ein. Die Hyperbeln sind für kleine x'- oder große R-Werte annähernd geradlinig, was durch Umformung in z' =  $z'_0 \sqrt{1 + x'^2}/R^2$  folgt (vgl. Fig. 41).
- β) Die Schichtlinien II. Art sind Kurven 4. Ordnung. Ihr Verlauf ist bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles auf die [100]-Achse eines kubischen Kristalles in der Fig. 41 gezeichnet. Sehr schön sind diese Schichtlinien auch in den vollständigen Spektraldiagrammen von H. Seemann als anscheinend ellipsenähnliche Kurven zu sehen (vgl. Fig. 14).

Die Schichtlinien I. und II. Art bilden auf der photographischen Platte ein krummliniges Koordinatennetz.

# 4. Anordnung mit Drehung des photographischen Films (parallel zur Drehachse).

#### a) Allgemeines.

Von Interesse ist noch eine Anordnung, wobei der Kristall im Innern des Filmzylinders sich befindet und gleichzeitig mit diesem koaxial um den gleichen Winkel  $\psi_{hkl}$  gegenüber dem Primärstrahl gedreht wird (vgl. S. 143).

#### b) Koordinaten und Winkelgrößen bei schrägem und senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse.

Während die Normale  $(P_0)$   $(\varrho, \varphi_0)$  durch Drehung um den Winkel  $\psi$  nach P  $(\rho, \varphi)$  gelangt, wo die Reflexion stattfindet, hat sich der Filmzvlinder um den gleichen Betrag gedreht, so daß der Nullpunkt nach O" gerückt ist. Nach der Abwicklung des Filmes in die Ebene seien die Koordinatenachsen: die Schnittgerade mit der Horizontalebene, z' parallel zur Drehachse (vgl. Fig. 31).

a) Dann ist:  $\mathbf{x'} = \frac{2\pi R}{360^{\circ}} \cdot (\varphi_R - \psi)$  und  $\mathbf{z'} = R \left( \cot g \varrho_s + \cot g \varrho_R \right)$ . Die weiteren Berechnungen gestalten sich ähnlich, wie im Falle der mitgedrehten photogra-

phischen Platte und hän-

gen wieder von der

 $\approx \varphi_0$  ab (vgl. S. 209).

Fig. 41.

Schichtlinien I. und II. Art auf der mitbewegten photographischen Platte bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse. (Fall eines einfach kubischen Raumgitters und Drehung um die a-Achse. Schichtlinien I. Art horizontal, Schichtlinien II. Art vertikal. Längs der Schichtlinien I. Art ist der Index l=konst., längs der Schichtlinien II. Art die Indizes h, k.

eta) Berechnung von  $arrho_R$  und  $arphi_R$  aus dem Photogramm. Durch Ausmessung des Koordinaten x', z' erhält man bei bekanntem  $oldsymbol{\psi}$  direkt:  $arphi_R = \psi + rac{360^{\circ}}{2\pi} \cdot rac{x'}{R}$ ,  $\cot g \, arrho_R = rac{z'}{R} - \cot g \, arrho_s$ .

- $\gamma$ ) Ermittlung von Glanzwinkel ( $\alpha$ ), Poldistanz ( $\varrho$ ), Meridianwinkel ( $\varphi$ ) der Netzebene (hkl).
  - 1. Wenn  $\psi$  bekannt ist, ergibt sich

$$\cos 2a = -\cos \varrho_{\rm s} \cos \varrho_{\rm R} + \sin \varrho_{\rm s} \sin \varrho_{\rm R} \cos \varphi_{\rm R}$$
 $\cos \varrho = (\cos \varrho_{\rm R} + \cos \varrho_{\rm s})/2 \sin \alpha$ 
 $\sin \varphi = \sin \varrho_{\rm R} \sin \varphi_{\rm R}/2 \sin \alpha \sin \varrho$ .

Umgekehrt ergibt sich aus der gemessenen x'-Koordinate der Winkel  $\psi = \varphi_R - \frac{360^{\circ}}{2\pi} \frac{x'}{R}$ , wenn  $\varphi_R$  anderweitig bekannt ist (vgl. später S. 247/48).

- 2. Ist  $\psi$  nicht bekannt, so ergibt sich für die Bestimmung von  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$ ,  $\varrho$ ,  $\varphi$ ,  $\varphi$  dieselbe Schwierigkeit, wie bei der Seemann'schen Anordnung. Daraus geht hervor, daß der bewegliche Film an sich gegenüber dem feststehenden Film große Nachteile hat und erst in Verbindung mit diesem eine eindeutige Bestimmung gewährleistet.
- δ) Senkrechter Einfall des Primärstrahles. Die Formeln vereinfachen sich zu:

$$\begin{split} \mathbf{x'} &= \frac{2\pi \, \mathbf{R}}{360^0} (\phi_{\mathbf{R}} - \psi), \ \mathbf{z'} = \mathbf{R} \ \text{cotg} \ \varrho_{\mathbf{R}}, \ \text{oder umgekehrt} \\ \varphi_{\mathbf{R}} &= \psi + \frac{360^0 \ \mathbf{x'}}{2\pi} \mathbf{R}, \ \text{ctg} \ \varrho_{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{z'}}{\mathbf{R}}. \end{split}$$

Dann ergibt sich:

 $\cos 2a = \sin \varrho_{\rm R} \cos \varphi_{\rm R}$   $\cos \varrho = \cos \varrho_{\rm R}/2 \sin a$  $\sin \varphi = \sin \varphi_{\rm R} \sin \varrho_{\rm R}/2 \sin a \sin \varrho$ .

1. Ist  $\varphi_0$  bekannt, so erhält man zunächst aus x', z'

$$\begin{split} \operatorname{tg}\left(180^{\circ} - 2\varrho\right) &= \frac{z'/R}{\cos\left(\varphi_{0} - \frac{x'}{R} \frac{360^{\circ}}{2\pi}\right)} \text{ und mit Hilfe von } 2\varrho \\ \operatorname{tg}\left(\varphi = \cos 2\varrho \operatorname{tg}\left(\varphi_{0} - \frac{x'}{R} \frac{360^{\circ}}{2\pi}\right). \end{split}$$

Aus  $\varrho$  und  $\varphi$  folgt dann  $\sin \alpha = \sin \varrho \cos (180^{\circ} - \varphi)$ , und  $\cos \varrho_{\mathbb{R}} = 2 \sin \alpha \cos \varrho$ ,  $\cos \varphi_{\mathbb{R}} = \cos 2\alpha / \sin \varrho_{\mathbb{R}^*}$ 

# c) Besonderheiten bei Netzebenen in der Zone des Primärstrahles $(\varphi_0 = 90^\circ)$ .

Es gelten die gleichen Betrachtungen, wie bei der mitgedrehten photographischen Platte, so daß sich ein näheres Eingehen hier er- übrigt.

$$\text{Es wird } \begin{cases} \text{tg} \frac{360^{\text{o}}}{2\pi} \frac{\text{x}'}{\text{R}} = \cos{(180^{\text{o}} - 2\varrho)} \cot{(180^{\text{o}} - \varphi)} \\ \text{z}' = \text{R} \sin{\frac{360^{\text{o}}}{2\pi}} \frac{\text{x}'}{\text{R}} \tan{(180^{\text{o}} - 2\varrho)}. \end{cases}$$

Diese Formeln sind denen auf S. 211 sehr ähnlich.

#### d) Die Kurven $a = \text{konst.}, \rho = \text{konst.}$

a) Die Kurven  $\alpha = konst.$  sind transzendente Kurven mit der Gleichung:

$$(R^2+z'^2)^2 2 \sin^2 \alpha - R^2 (R^2+z'^2) = z'^2 \cos^2 \left( \varphi_0 - \frac{360^{\rm o}}{2\pi} \frac{{\rm x'}}{R} \right) [R^2 - (R^2+z^2) 4 \sin^2 \alpha],$$

welche für kleine  $\left(\varphi_0 - \frac{360^{\circ}}{2\pi} \frac{\mathbf{x}'}{\mathbf{R}}\right)$  in erster Annäherung mit einer algebraischen Kurve 6. Ordnung übereinstimmen. Wir erhalten auch hier wieder für jeden konstanten  $\alpha$ -Wert eine Kurvenschar mit variablen  $\varphi_{\alpha}$ und umgekehrt für festes  $\varphi_0$  und veränderliches  $\alpha$ .

Im Falle 
$$\varphi^0 = 90^\circ$$
 (Hauptzone) vereinfacht sich die Gleichung in  $(R^2 + z'^2)^2 2 \sin^2 \alpha - R^2 (R^2 + z'^2) = z'^2 \sin^2 \frac{360^\circ}{2\pi} \frac{x'}{R} [R^2 - 4 \sin^2 \alpha (R^2 + z'^2)]$ 

 $(R^2 + z'^2)^2 2 \sin^2 \alpha - R^2 (R^2 + z'^2) = z'^2 \sin^2 \frac{360^{\circ}}{2\pi} \frac{x'}{R} [R^2 - 4 \sin^2 \alpha (R^2 + z'^2)]$  mit  $\sin^2 \frac{360^{\circ}}{2\pi} \frac{x'}{R} = \frac{x'^2}{R^2} - \frac{1}{3} \frac{x'^4}{R^4} + \dots$  und Beschränkung auf das quadratische Glied wird näherungsweise

$$\frac{1}{4}\cos 2\alpha = -\frac{z'^2}{4R^2}(1-4\sin^2\alpha) + \frac{3}{4}\frac{x'^2z'^2}{R^4} + \frac{1}{2}\frac{z'^4}{R^4}\sin^2\alpha + \frac{x'^2z'^4}{R^6}$$

 $\beta$ ) Die Kurven  $\varrho = \text{konst.}$  sind ebenfalls transzendente Kurven. Im Falle  $\varphi_0 = 90^{\circ}$  wird

$$z' = R \sin \frac{360^{\circ}}{2\pi} \frac{x'}{R} tg (180^{\circ} - 2\varrho) = R tg (180^{\circ} - 2\varrho) \left( \frac{x'}{R} - \frac{1}{3!} \frac{x'^{8}}{R^{3}} + \ldots \right)'$$

welche in erster Näherung das Geradenpaar:  $z' = x' \operatorname{tg} (180^{\circ} - 2\rho)$  ergeben, wenn x'/R klein bleibt. Die Radienvektoren nach den Spektren der Hauptzone ( $\varphi_0 = 90^{\circ}$ ) sind demnach, wie in der Seemann'schen Anordnung unter dem ≥ 180°-2e zur Horizontalen geneigt (vgl. S. 211).

In zweiter Annäherung ergeben sich Parabeln dritter Ordnung. Im übrigen gibt es wieder zwei Scharen von Kurven a)  $\varrho = \text{variabel}$ ,  $\varphi_0 = \text{konst.}, \text{ b) } \varrho = \text{konst.}, \ \varphi_0 = \text{variabel.}$ 

## e) Die Schichtlinien I. und II. Art.

Die Schichtlinien I. Art ( $\varrho_R = \text{konst.}$ ) sind wieder gerade Linien wie beim feststehenden photographischen Film, als Schnittkreise der Kegel  $\rho_R =$  konst. mit dem konzentrischen Film. Ihr Abstand von der x'-Achse ist gegeben durch:  $z' = R (\cot g \varrho_S + \cot g \varrho_R)$ , wo  $\cos \varrho_{\rm S} + \cos \varrho_{\rm R} = {
m konst.} = {\lambda. {
m s} \over 2 {
m T}_{
m uvw}}$  ist. Die Schichtlinien I. Art auf dem

festen und mitgedrehten Film gelangen unmittelbar zur Deckung, wenn beidemal der gleiche Radius R benutzt wird. Dieses ist wichtig für die Benutzung dieser Anordnung zur Röntgengoniometrierung (vgl. S. 249).



Fig. 42.

Schichtlinien I. und II. Art auf dem photographischen Film bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse (Fall der Drehung eines Adularkristalles um die b-Achse.) Linke Figur: Verlauf der Schichtlinien auf dem festen Film. Rechte Figur: dsgl. auf dem mitgedrehten Film.

Die Schichtlinien II. Art sind transzendente Kurven, die in einem kleinen Bereich um den Nullpunkt mit den entsprechenden Kurven in der mitgedrehten photographischen Platte übereinstimmen.

Die Schichtlinien I. und II. Art bilden wieder ein krummliniges Koordinatennetz, dessen Verlauf in der Fig. 42 schematisch gezeichnet wurde. In den Abb. 4 und 5a der genannten Arbeit von H. Mark und E. Wigner (49) sind sie deutlich zu erkennen 1).

# 5. Anordnung mit Verschiebung des photographischen Films parallel zur Drehachse.

## a) Allgemeines.

Nach dem Vorgange von K. Weissenberg werden die Interferenzen auf einem koaxialen Filmzylinder aufgefangen, der bei der Kristalldrehung zwangsläufig parallel zur Drehachse verschoben wird (vgl. S. 143/44).

#### b) Koordinaten und Winkelgrößen bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse.

Während die Netzebenennormale  $P_0(\varrho,\varphi_0)$  durch Drehung im Uhrzeigersinne (vgl. Fig. 38) um den Winkel  $\psi=\varphi_0-\varphi$  nach  $P(\varrho,\varphi)$  gelangt, wo die Reflexion eintritt, habe sich der Filmzylinder um einen Betrag  $z_1$  parallel zur Drehachse in Richtung der (-z) verschoben, der dem Winkel  $\psi$  proportional ist. Nach der Abwicklung des Filmes in die Ebene seien die Koordinatenachsen: x' die Schnittgerade mit der Äquatorebene, z' die Gerade parallel zur Drehachse.

<sup>1)</sup> Nähere Einzelheiten vgl. (26).

 $\alpha$ ) Ist  $z_{360^{\circ}}$  die Filmverschiebung bei einer Kristalldrehung um 360°, R der Radius des Filmzylinders, so sind die rechtwinkligen Koordinaten eines Interferenzpunktes  $(\alpha, \varphi)$ :

$$\mathbf{x}' = \frac{2\pi R}{360^{\circ}} \varphi_{R}, \ \ \mathbf{z}' = R \cot \varphi_{R} + \frac{2\pi \mathbf{z}_{360^{\circ}}}{360^{\circ}} \varphi$$

An sich genügen diese Formeln nicht, um die drei Unbekannten:  $\varrho_R, \varphi_R, \psi$  aus den beobachteten Koordinaten zu ermitteln, wohl aber ist dies möglich, wenn der Winkel  $\varrho_R$  bekannt ist. Dies wird bei Weissenberg dadurch erreicht, daß die Schlitzblende von vornherein auf einem bestimmten, aus der Schichtlinienbeziehung bekannten,  $\varrho_R$ -Wert eingestellt wird, so daß nur die Interferenzen einer Schichtlinie I. Art ( $\varrho_R$  = konst.) den Film treffen können.

eta) Berechnung von  $arphi_{
m R}$  und arphi aus dem Photogramm. Mit Hilfe des bekannten  $pprox arphi_{
m R}$  folgt sofort:

$$\phi_{\rm R} = \frac{\mathbf{x'}}{\mathbf{R}} \cdot \frac{360^{\rm o}}{2\pi} \qquad \psi = \frac{\mathbf{z'} - \mathbf{R} \cot g \, \varrho_{\rm R}}{\mathbf{z}_{360^{\rm o}}} \cdot \frac{360^{\rm o}}{2\pi}$$

 $\gamma$ ) Ermittlung von Glanzwinkel (a), Poldistanz ( $\varrho$ ), Meridianwinkel ( $\varphi_0$ ) in der Ausgangslage und ( $\varphi$ ) in der Reflexionslage einer Netzebene (hkl).

Es ist:  $\cos 2\alpha = \cos \varphi_{\rm R} \sin \varrho_{\rm R}$ ,  $\cos \varrho = \cos \varrho_{\rm R}/2 \sin \alpha$ ,  $\cos (180^{\circ} - \varphi) = \sin \alpha/\sin \varrho = \cos \varrho_{\rm R}/\sin 2\varrho$  (vgl. 8. 196) und  $\varphi_0 = \varphi - \psi$ .

Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß bei voller Drehung um 360° infolge der Zentrosymmetrie des Röntgeneffekts wiederum an jeder Netzebene vier Reflexe entstehen, welche den 4 Stellungen  $\varphi$ ,  $180^{\circ}-\varphi$ ,  $180^{\circ}+\varphi$ ,  $360^{\circ}-\varphi$  des Netzebenenpoles  $P_{0}\left( \varrho,\varphi_{0}\right)$  entsprechen.

c) Spezialfall: Netzebenen in der Zone der Drehachse ( $\varrho_R = 90^{\circ}$ ).

Dieser Fall erlaubt eine ganz besonders einfache Auswertung. (Über die experimentelle Anordnung und Auswertung vgl. auch J. Böhm (102), sowie S. 144/45.) Es ist:  $\mathbf{x}' = \mathbf{R}_1 \varphi_{\mathrm{R}}$ ,  $\mathbf{z}' = \mathbf{R}_2 \psi$ , und da  $\mathbf{\varrho}_{\mathrm{R}} = 90^{\circ}$ ,  $\varphi_{\mathrm{R}} = 2a$  und  $\varphi = 90^{\circ} + a$  ist,

auch: 
$$x' = R_1 \cdot 2a$$
,  $z' = R_2 (a + 90^{\circ} - \varphi_0)$ , wobei:  $R_1 = 2 \pi R/360^{\circ}$ ,  $R_2 = 2 \pi Z_{360^{\circ}}$  ist.

 $\beta$ ) Bestimmung von Glanzwinkel ( $\alpha$ ) und Anfangsazimut ( $\varphi_0$ ).

Es lassen sich demnach aus den gemessenen rechtwinkligen Koordinaten x', z' eines Interferenzpunktes  $\alpha$  und  $\varphi_0$  unmittelbar bestimmen mit Hilfe der Formeln:  $\alpha = x'/2R_1$  und  $90^o - \varphi_0 = z'/R_2 - \alpha$ .

#### d) Kurven a = konst.

Die Reflexe von gleichwertigen Netzebenen (h,k,l) einer Form  $\{h\,k\,l\}$ , d. h.  $\alpha = konst$ . liegen auf Parallelen zur z'-Achse im Abstand:  $x' = R_1 \cdot 2\alpha$ . Jede Netz-

ebene (hkl) in der Zone der Drehachse [uvw], wobei: hu+kv+lw=0, liefert im Verlaufe einer Drehung um 360° wiederum 4 Reflexe (R', R", R"', R"'') mit den Koordinaten:

$$\begin{array}{lll} \mathbf{x_1'} = \mathbf{R_1} \cdot 2\alpha, & \mathbf{z_1'} = \mathbf{R_2} \cdot (\alpha + 90^{\circ} - \varphi_0) \\ \mathbf{x_2'} = \mathbf{R_1} \cdot (360^{\circ} - 2\alpha), & \mathbf{z_2'} = \mathbf{R_2} \cdot (180^{\circ} - \alpha + 90^{\circ} - \varphi_0) \\ \mathbf{x_3'} = \mathbf{R_1} \cdot 2\alpha, & \mathbf{z_3'} = \mathbf{R_2} \cdot (180^{\circ} + \alpha + 90^{\circ} - \varphi_0) \\ \mathbf{x_4'} = \mathbf{R_1} \cdot (360^{\circ} - 2\alpha), & \mathbf{z_4'} = \mathbf{R_2} \cdot (360^{\circ} - \alpha + 90^{\circ} - \varphi_0) \end{array}$$

Der vertikale Abstand je zweier entsprechender Punkte R' $\bar{R}'''$  bzw. R''R'''' ist konstant, also  $z_3-z_1'=z_4'-z_2'=R_2\cdot 180^\circ$ .

#### e) Kurven $\varphi_0 = \text{konst.}$

Die Reflexe aller Netzebenen in der gleichen Meridianebene  $(\varphi_0 = \text{konst.})$  liegen auf je einer Geraden, deren Gleichung durch Elimination von  $(\alpha)$  aus den Koordinatenformeln erhalten wird. Es

wird: z' = 
$$\frac{1}{2} \frac{R_2}{R_1}$$
 x' +  $R_2$  (90° -  $\varphi_0$ ). Diese Gerade ist gegen die z'-

Achse unter dem konstanten Winkel  $\omega$  geneigt, der sich aus  $\operatorname{tg}\omega$  =  $2R_1/R_2$  ergibt, sie schneidet die z'-Achse im Abstand:

$$\mathbf{z_0}' = -\mathbf{R_2}(90^{\circ} - \varphi_0).$$

Im vorliegenden Falle stellen die Kurven  $\varphi_0 =$  konst. gleichzeitig die geometrischen Örter für die Reflexe der verschiedenen Ordnungen an ein und derselben Netzebene dar. Sie heben sich besonders deutlich hervor, wenn neben der monochromatischen (bzw. dichromatischen) Strahlung eine genügend starke kontinuierliche Strahlung vorhanden ist, vgl. J. Вöнм (102).

## f) Schichtlinien I. Art.

Die Gittergeraden des reziproken Gitters senkrecht zur Drehachse erzeugen im vorliegenden Falle Kurvenscharen, die den Schichtlinien I. Art in der früheren Anordnung entsprechen.

Existieren z. B. in der Äquatorebene zwei senkrechte Parallelscharen: x'' = konst. und y'' = konst. von Gittergeraden des reziproken Gitters mit den kleinsten Perioden  $x_0'' = R_0 \sin \alpha_{100}$  und  $y_0'' = R_0 \sin \alpha_{010}$ , wie es bei der Drehung eines rhombischen Kristalles um die c = [001]-Achse der Fall ist, so ergeben sich zwei Systeme von Schichtlinien auf dem photographischen Film mit den Bedingungen:  $x'' = m x_0''$  und  $y'' = n y_0''$ , wo m und n ganze Zahlen sind. Mit Hilfe von  $\alpha$  und  $\varphi_0$  lassen sich diese Bedingungen in der Form:

$$R_0 \sin \alpha \sin (\varphi_0 - 90^0) = m x_0'' = \text{konst.}$$

$$R_0 \sin \alpha \cos (\varphi_0 - 90^0) = n y_0'' = \text{konst.}$$

ausdrücken, woraus vermittels einfacher Umformung die Kurven-Gleichungen:

$$\begin{split} m \, x_0^{\;\prime\prime} &= m \, R_0 \sin \alpha_{100} = \cos \, \frac{z^\prime}{R_2} - \cos \left( \frac{x^\prime}{R_1} - \frac{z^\prime}{R_2} \right) \\ n \, y_0^{\;\prime\prime} &= n \, R_0 \sin \alpha_{010} = \sin \, \frac{z^\prime}{R_2} + \sin \left( \frac{x^\prime}{R_1} - \frac{z^\prime}{R_2} \right) \end{split}$$

erhalten werden. Da x" = h a<sub>0</sub>" und y" = k b<sub>0</sub>" (nach Definition S. 155) und für alle Reflexe in der Zone der c-Achse l=0 ist, so entspricht die erste Kurvenschar den Netzebenen: (h = konst. =  $0, \pm 1, \pm 2, \pm \ldots$ ; l=0), die zweite Schar den Netz-

ebenen:  $k = \text{konst.} = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ ; l = 0) wie auch von J. Böhm angegeben wurde (102).

Für den Fall h = 0 bzw. k = 0 entarten die beiden Kurvenscharen in die Geraden:  $z' = x' \cot g \omega \pm R_2 \cdot 90^\circ$  bzw.  $z' = x' \cot g \omega$  und  $z' = x' \cot g \omega - R_2 \cdot 180^\circ$ .

# 6. Anordnungen mit Verschiebung der photographischen Platte parallel und senkrecht zur Drehachse.

#### a) Koordinaten bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse.

Experimentell läßt sich die erste Anordnung sehr einfach realisieren, wenn der Film etwa in einer Rollfilmkassette über zwei Rollen läuft, deren eine mit der Drehachse des Kristallpräparates zwangsläufig verbunden ist. Einer Drehung des Kristalles um 360° soll wiederum eine Filmverschiebung:  $z_{360°}$  entsprechen. Bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles und Abblendung aller Interferenzen bis auf die 0-te Schichtlinie (Äquator) wird:  $x' = R \lg 2\alpha$ ,  $z' = R_2$  ( $\alpha + 90° - \varphi_0$ ).

#### b) Kurven a = konst. und $\varphi_0 = \text{konst.}$

Die Kurven  $\alpha=$ konst. sind wieder gerade Linien parallel zur z'-Achse, die Kurven  $\varphi_0=$ konst. sind transzendente Kurven:  $\mathbf{x'}=\mathbf{R}$  tg  $2\Big(\frac{\mathbf{z'}}{\mathbf{R_2}}-90^\circ+\varphi_0\Big)$ , welche in der Nähe des Nullpunkts fast geradlinig sind. Die Schnittpunkte  $(\mathbf{R_0'})$  der Kurven mit der z'-Achse sind natürlich unverändert geblieben, so daß die Bemerkungen auf S. 220 auch hier gelten.

Die Verschiebung der photographischen Platte senkrecht zur Drehachse und senkrecht zur Primärstrahlrichtung ist mit der angegebenen Apparatur ebenfalls leicht experimentell zu verwirklichen, wenn man z.B. die Kassette (ohne sonstige Abänderungen) um 90° in ihrer Ebene dreht, wobei der Plattenabstand R konstant bleibt.

Es ist bei senkrechtem Einfall:  $\mathbf{x}' = R$  tg  $\varphi_R + R_2 \psi$ ,  $\mathbf{z}' = R \cot g \varrho_R / \cos \varphi_R$ , wenn wieder  $R_2$  die Filmverschiebung pro 1° Drehwinkel ist. Die Schichtlinienhyperbeln I. Art werden somit angenähert zu Geraden gestreckt, die die z'-Achse in den Punkten  $\mathbf{z}' = R \cot g \varrho_R$  schneiden. Die Schichtlinien II. Art, die für nicht zu große z'-Werte nahezu mit den Geraden:  $\varphi_R = \text{konst.}$  identisch sind, werden zu Kurven verzerrt, aus denen bei bekannten  $\varphi_R$  die zugehörigen  $\psi$ -Winkel für die Netzebenen ermittelt werden können.

Das Verfahren ist demnach zur Analyse der Schichtlinien II. Art geeignet. (Näheres: s. S. 248.)

# C. Über die quantitative Vermessung der Koordinaten der Interferenzpunkte.

# 1. Allgemeines.

Jede Interferenzlinie auf der photographischen Platte bzw. auf dem Film nach der Abwicklung in die Ebene liefert zwei Koordinaten

x', z', die die Grundlage der weiteren Auswertung bilden. Es ist deshalb erforderlich, diese Koordinaten mit möglichst großer Genauigkeit zu messen, wozu sich ein kleiner Komparator mit zwei senkrechten Teilungen oder für die Polarkoordinaten ein Zyklometer nach Gross (94) sehr empfiehlt. Die Ablesung erfolgt hierbei vermittels eines Mikroskops (ca. 10 – 25 fache Vergrößerung), behelfsmäßig läßt sich auch ein sehr guter (am besten auf Glas geteilter) Maßstab oder ein auf Glas kopiertes rechtwinkliges Koordinatennetz benutzen. Die Ablesung der Polarkoordinaten ist mit dem von F. Rinne und dem Verfasser angegebenen Reflexnetz (15) bei größerem Plattenabstand ebenfalls ausreichend genau <sup>1</sup>).

#### 2. Fehlerquellen bei der Vermessung der Linien.

#### a) Einfluß der Unschärfe der Interferenzlinien.

Wie bereits auf S. 176 ausgeführt wurde, haben die Interferenzlinien auf der photographischen Platte (bzw. Film) stets eine gewisse endliche Breite, die in der Hauptsache von der Unvollkommenheit des Kristallfeinbaues, der Divergenz der Primärstrahlung und mangelhafter Fokussierung, der Spaltbreite und dem sonstigen Aufbau der röntgenspektroskopischen Apparatur bzw. etwaigen Fehlerquellen (vgl. S. 224 ff.) herrührt.

Mit Hilfe der Seemann'schen Schneidenmethode und noch viel mehr der Lochkameramethode (vgl. S. 142 Anm.) erhält man auch mit unvollkommenen Kristallen scharfe Interenzen, wie die Abb. 14 und 43 zeigen. Das in Nr.3 der Fig. 43 (vgl. S. 223) nach H. Seemann (34) wiedergegebene Spektrum der Platin-L-Strahlung in 1., 2. und 3. Ordnung an einem Zuckerkristall läßt in Anbetracht der großen Eindringungstiefe bei diesen leichten Kristallen, deren Wirkung im Bild Nr. 2 deutlich sichtbar ist, an Schärfe nichts zu wünschen übrig. Leider ist aber die Lochkameramethode auf die Hauptspektren beschränkt, so daß man zur Erzeugung von Nebenspektren auf die Schneidenmethode angewiesen ist. Trotz der größeren Linienbreite bietet diese Methode immer noch den Vorteil, daß die Interferenzlinien nach außen hin durch die Wirkung der Schneide (vgl. S. 141) scharf begrenzt

<sup>1)</sup> H. Seemann empfiehlt bei Präzisionsbestimmungen auf den Film vorher eine gute Teilung aufzukopieren, um die durch ungleiche Zusammenziehung beim Trocknen entstehenden Verzerrungen unschädlich zu machen (34).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Wenn die Eindringungstiefe infolge einer hohen Extinktion nur sehr klein ist, so kann man mit sehr feinen Spalten wohl eine ausreichende Linienschärfe auch nach der ursprünglichen Braggischen Methode erzielen, wie die ausgezeichneten Präzisionsaufnahmen von M. Siegbahn und seiner Mitarbeiter beweisen (31), doch stehen so ausgewählt gute Kristalle für die Zwecke der Strukturbestimmung nur in den seltensten Fällen zur Verfügung.

sind. Der Vergleich der drei Spektren in der Abb. 43 zeigt ferner, daß die Außenkanten bei der Schneidenmethode innerhalb der Fehlergrenzen mit den Außenkanten der scharfen Spektren nach der Lochkameramethode übereinstimmen. Bei schwereren Kristallen, wie bei Lithium-Kalium-Platinzyanür werden die Linien auch bei der Schneidenmethode ausreichend scharf, wie das Bild Nr. 4 der Photographie zeigt.

Da die Schneidenmethode dazu den Vorteil einer erheblichen Verkürzung der Belichtungszeit gegenüber den Spaltmethoden hat

(t=5 Min. bei Bild 2, t=20 Min. bei Bild 3), was gerade für die Auffindung schwacher Interferenzen bei der

Strukturbestimmung wichtig ist, da sich ferner die Außenkante der Linien weitgehend unabhängig von der Eindringungstiefe, den Kristalldimensionen und etwaigen Exzentrizitätsfehlern erweist, so ist es vorläufig das Zweckmäßigste, bei

Drehkristallaufnahmen, welche zu
Präzisionsmessungen benutzt werden
sollen, die Schneidenmethode zu verwenden und stets
die Außenkanten
der Interferenzlinien zu vermessen.

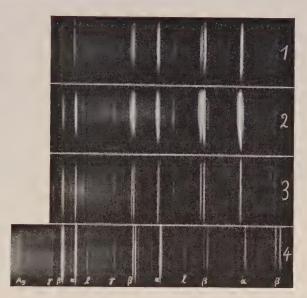


Fig. 43.

Vergleich der Schärfe der Spektren bei der Schneiden- und Lochkameramethode (nach H. Seemann). Nr. 1, 2, 3 Spektren der Pt.L-Strahlung an einem Zuckerkristall, Nr. 4 dsgl. an einem Kristall von Lithiumkaliumplatincyanür. Spektrum Nr. 1 nach der Lochkameramethode mit weitem Spalt, Nr. 3 dsgl. mit engem Spalt. Spektrum Nr. 2 und 4 nach der Schneidenmethode aufgenommen.

. Die im folgenden benutzten Koordinaten beziehen sich deshalb stets auf die Mitte der Außenkanten. Diese sind mit genügender Genauigkeit einstellbar, wenn man nur Sorge trägt, durch passende Abblendung die Länge der Spektren möglichst klein zu machen (vgl. die Fig. 53 im Gegensatz zur Fig. 25).

Die kleine Ausrundung der Außenkanten in Fig. 43 Nr. 2, wie auch die Verlängerung der Spektren gegenüber dem kontinuierlichen Hintergrund in Fig. 53 kommt durch die Überbelichtung zustande und ist eine auch beim gewöhnlichen Licht bekannte Erscheinung (vgl. H. Seemann (34)).

# b) Einfluß verschiedener anderer Fehlerquellen auf die Genauigkeit der Messungen 1) bei der gewöhnlichen Anordnung.

## a) Allgemeines.

Die exakte Auswertung der Drehkristallphotogramme ist wesentlich abhängig: 1. Von der Divergenz des Primärstrahlbündels. 2. Von den Justierungsfehlern (schiefe Lage der Kristallachse [Zone] zur Drehachse). 3. Von den Exzentrizitätsfehlern (exzentrische Lage des Kristalles oder der Drehachse [Schneide] zum Mittelpunkt des Filmzylinders). 4. Von der Genauigkeit des Platten- bzw. Filmradius R. 5. Von der Parallelität des Filmes bzw. der photographischen Platte zur Drehachse<sup>2</sup>). 6. Von den eigentlichen Ablesungsfehlern. Letztere sind aber bei Komparatormessungen und auch sonst bei genauen Beobachtungen um eine Größenordnung kleiner als die übrigen Fehler, so daß sie meistens vernachlässigt werden können.

Der Einfluß der unter 1—4 genannten Fehlerquellen soll im folgenden kurz diskutiert werden <sup>3</sup>). Wir beschränken uns hierbei auf senkrechten Einfall des Primärstrahles zur Drehachse und die Anordnung mit feststehendem Filmzylinder <sup>4</sup>) (Polanyi). Das primäre Strahlenbündel sei soweit geöffnet, daß das Kristallpräparat an allen Stellen vom Röntgenlicht getroffen wird, wodurch unnötige Komplikationen vermieden werden. Den Querschnitt des in der Regel länglichen Kristallpräparates nehmen wir der Einfachheit halber zylindrisch an. Die Drehung denken wir uns in diesem Falle stets um volle 360° ausgeführt.

Die Lage des reflektierten Strahles sei durch seine Koordinaten x', z' auf dem Film bzw.  $\varrho_{\rm R}, \ g_{\rm R}$  auf der Polkugel festgelegt (vgl. S. 192). Die Meridianebene durch Drehachse und reflektierten Strahl (bzw. die Horizontalprojektion des reflektierten Strahles), schließe mit der Nullmeridianebene (vgl. S. 192) im Augenblick der Reflexion an einer Netzebenenschar ( $\alpha$ ,  $\varrho$ ,  $\varphi$ ,  $\varrho_{\rm R}, \ \varphi_{\rm R}$ ) den  $\Rightarrow \varphi_{\rm R}$  ein, der bei senkrechtem Einfall mit dem Glanzwinkel ( $\alpha$ ) und der Poldistanz ( $\varrho$ ) durch die Beziehung:  $\cos \varphi_{\rm R} = \cos 2\alpha / \sqrt{1-4\sin^2\alpha\cos^2\varrho}$  (vgl. S. 196 o.) verbunden ist. Es gibt im allgemeinen vier gleichwertige Reflexionslagen bei voller Drehung, so daß in jedem Quadranten der Filmebene ein Reflex fällt.

Bei der Anordnung nach der Schneidenmethode ist der Kristall als Platte oder Schliff angenommen und die Drehung nur um kleine Beträge durch Hin- und Herpendeln vorgenommen. Das Primärstrahlenbündel wird in diesem Fall gewöhnlich soweit geöffnet, daß der maximale Divergenzwinkel tatsächlich ausgenutzt wird.

Bei der Kleinheit der Fehler ist es erlaubt, ihre Wirkung gesondert zu betrachten und den Gesamtfehler als Summe der Einzel-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Bezüglich der Einzelheiten wird auf eine spätere Publikation des Verfassers verwiesen.

<sup>2)</sup> Dieser Fehler läßt sich durch gewissenhafte Mechanikerarbeit unterhalb der Fehlergrenze halten, so daß an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden soll. Im übrigen wirkt er ähnlich wie die schiefe Lage der Kristallzone zur Drehachse.

<sup>3)</sup> Eine überschlägige Diskussion der hier genannten Fehlerquellen vgl. H. Hor-MANN und H. MARK (19).

<sup>4)</sup> Bzgl. der Korrekturen bei Mitbewegung des Filmzylinders bzw. der photographischen Platte vgl. Anm. 1.

fehler zu bestimmen. Die Betrachtungen haben naturgemäß viel Ähnlichkeit mit den Korrekturen bei der Debye-Scherrer-Methode, die in der Literatur mehrfach erörtert worden sind (vgl. O. Pauli (59)), doch liegt ein grundlegender Unterschied bei der Drehkristallmethode darin, daß hier nur Reflexionen bei ganz bestimmten Drehwinkeln des Kristallzylinders auftreten, während bei der Pulvermethode in jedem Azimut Reflexe an allen passend liegenden Netzebenen entstehen.

#### β) Divergenz der Primärstrahlen.

1. Horizontalkomponente  $(\delta_h)$ . Es sei in Fig. 44  $2\,\delta_h$  der maximale Divergenzwinkel der Primärstrahlen in der Äquatorebene und  $\varphi_R$  der wahre Meridianwinkel der Ebene durch Drehachse und Interferenzstrahl mit der Ebene durch Drehachse und Primärstrahl (Nullmeridianebene), der mit dem Glanzwinkel  $(\alpha)$  und dem Polwinkel  $\varrho$  der Netzebene durch die Beziehungen S. 224 verbunden ist.

Die Außenkanten der Interferenzlinien, Horizontalprojektionen  $R_1'$  und  $R_2'$ , werden durch die Primärstrahlen  $S_1$  und  $S_2$  erzeugt. Der gemessene fehlerhafte Meridianwinkel ist  $\varphi_R' = \varphi_R + \delta_h$  [Nullmeridian ( $\varphi_R = 0$ ) ist die Ebene durch Drehachse und Mittelstrahl ( $S_0 S_0'$ ) des Primärstrahlbündels].

Mißt man den Bogen  $R_1'R_2'=2x'$  der Außenkanten zweier entsprechender Interferenzlinien, so ist der wahre Meridianwinkel im Bogenmaß:  $\varphi_R=\varphi_R'-\delta_h=$ 

 $=\frac{\mathbf{x}'}{R}-\boldsymbol{\delta}_h \text{ oder im Gradmaß: } \boldsymbol{\varphi}_R=\frac{360^{\text{o}}}{2}\frac{\mathbf{x}'}{R}-\boldsymbol{\delta}_h. \text{ Die Differenz: } \boldsymbol{\varphi}_R'-\boldsymbol{\varphi}_R=\boldsymbol{\delta}_h \text{ ist konstant und gleich dem halben Öffnungswinkel } (\boldsymbol{\delta}_h) \text{ des Primärstrahlbündels in der Äquatorebene, kann also leicht die Größenordnung von 1—20 erreichen.}$ 

Es ergibt sich daraus die Folgerung, durch geeignete Blendenanordnungen die Divergenz möglichst klein zu machen, oder den Divergenzwinkel gesondert zu bestimmen und die beobachteten Werte nach der Formel zu korrigieren.

Auf die z'-Koordinate hat die Horizontalkomponente der Divergenz einen viel kleineren Einfluß, welcher bei der Schichtlinienvermessung vernachlässigt werden kann.

2. Vertikalkomponente der Divergenz. Durch die Divergenz in der Vertikalebene (Divergenzwinkel  $2\,\delta_v$ ) werden die Interferenzpunkte zu annähernd vertikalen (kleinen) Strichen auseinandergezogen.

Gemäß Formel (S. 195) gilt:  $\cos\varrho_{\rm R}=2\sin\alpha\cos\varrho-\cos\varrho_{\rm s}$ , wo  $\varrho_{\rm s}$  der Neigungswinkel des Primärstrahles zur Drehachse ist. Bei senkrechtem Einfall  $(\varrho_{\rm s}=90^{\rm o})$  ist:  $\cos\varrho_{\rm R}=2\sin\alpha\cos\varrho$ . Partielle Differentiation nach  $\varrho_{\rm s}$  gibt:  $-\sin\varrho_{\rm R}\,\varDelta\varrho_{\rm R}=\sin\varrho_{\rm s}\,\varDelta\varrho_{\rm s}$  und mit  $\varrho_{\rm s}=90^{\rm o}$  und  $\varDelta\varrho_{\rm s}=2\,\vartheta_{\rm v}: \varDelta\varrho_{\rm R}=-\,\delta_{\rm v}/\sin\varrho_{\rm R};$  andererseits ist:  $z'={\rm R}\cot\varrho_{\rm R}$  und  $\varDelta z'=-{\rm R}\, \varDelta\varrho_{\rm R}$   $(1+\cot g^2\varrho_{\rm R})$ , somit ist  $\varDelta z'={\rm R}\, 2\,\delta_{\rm v}\, \sqrt{1+}\, z'^2/{\rm R}^{2^3}$  die Länge der Interferenzlinie, soweit sie durch die Divergenz bedingt ist (z. B. ist für  $\alpha=30^{\rm o}$ ,  $\varrho_{\rm R}=60^{\rm o}$ ,  $2\,\delta_{\rm v}=4^{\rm o}$ ,  ${\rm R}=57{,}3$  mm die Höhe  $\varDelta z'=6{,}13$  mm, also recht beträchtlich, für  ${\rm R}=20{,}6$  mm und  $2\,\delta_{\rm v}=2^{\rm o}$  dagegen nur 1,10 mm).

Die Schichtlinien werden daher zu Streifen auseinandergezogen, deren Breite annähernd gleich bleibt und mit der Ordnungszahl der Schichtlinie und dem Kameradurchmesser (wachsendes z') zunimmt. Die Mitte des Bandes entspricht nicht genau dem wahren Wert von  $\varrho_{\rm R}$ , der vom Mittelstrahl des Primärstrahlbündels erzeugt wird, vielmehr ist:  $\cos\varrho_{\rm R}=\frac{1}{2}\left(\cos\varrho_{\rm R,\,o}+\cos\varrho_{\rm R,\,u}\right)$ , wo  $\varrho_{\rm R,\,o}$  der oberen Kante und  $\varrho_{\rm R,\,u}$  der unteren Kante des Schichtlinienstreifens entspricht. Nur im Äquator und in der Nähe des Äquators ist:  $z'=\frac{1}{2}\left(z'_{\,\circ}+z'_{\,\rm u}\right)$ .

Der Meridianwinkel  $\varrho_R$  wird durch die Vertikalkomponente der Divergenz sehr viel weniger beeinflußt.

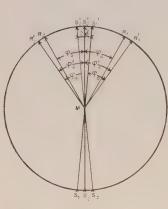


Fig. 44.

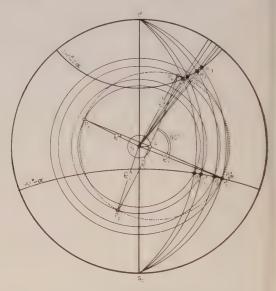


Fig. 45.

Fig. 44. Einfluß der Divergenz der Primärstrahlen auf die Lage der Interferenzen bei der Drehkristallmethode. (Senkrechter Einfall des Primärstrahles.) M Kristallmittelpunkt, S<sub>1</sub>MS<sub>1</sub>' und S<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>' Randstrahlen, S<sub>0</sub>MS<sub>0</sub>' Mittelstrahl des Primärstrahlbündels, S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>' Primärfleck auf dem Film, MR<sub>1</sub> und MR<sub>2</sub> Horizontalprojektionen der Interferenzstrahlen in der richtigen, MR<sub>1</sub>' und MR<sub>2</sub>' dsgl. in der fehlerhaften Lage, φ<sub>R</sub> und φ<sub>R</sub>' zugehörige Meridianwinkel.

Fig. 45. Einfluß der ungenauen Parallelstellung einer kristallographischen Richtung zur Drehachse auf die Lage der Interferenzen bei der Drehkristallmethode. (Stereographische Projektion auf die Ebene senkrecht zur Drehachse für den Fall. daß die Richtung MA eine tetragonale Achse ist. Senkrechter Einfall des Primärstrahles). N Pol der Drehachse, A Pol der tetragonalen Achse, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> Pole von vier zusammengehörigen Ebenen einer tetragonalen Pyramide in der Ausgangsstellung. P<sub>1</sub>', P<sub>2</sub>', P<sub>3</sub>', P<sub>4</sub>' dsgl. in der Reflexionsstellung, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> zugehörige Interferenzstrahlen.

## γ) Ungenaue Justierung der kristallographischen Richtung parallel zur Drehachse.

Wenn die kristallographische Richtung [uvw] ein wenig aus der exakten Lage parallel zur Drehachse abweicht, wie in Fig. 45 gezeichnet ist, so beschreibt bei der Drehung der Pol $P_1$  einer Netzebenenschar (hkl) auf der Polkugel einen Kreis mit dem Radius:  $\varrho'_1 = \varrho + \varDelta \varrho$  an Stelle des Radius  $\varrho$ . Die Reflexion erfolgt in dem Augenblick, wo  $P_1 = P_1'$  den Reflexionskreis (90 – a) schneidet; es sei  $R_1$  der Pol des reflektierten Strahles.

Der (stumpfe) Winkel NAP<sub>1</sub> =  $\Phi_1$ , den die Meridianebene durch A mit der Ebene AP vor Beginn der Drehung einschließt, hängt ebenso wie der  $\nearrow$  NA =  $\mathcal I$  von der zufälligen Lage der Achse N im Raumgitter und zu den Polen AP ab, bleibt aber bei der Drehung um N konstant. Es ist im sphärischen Dreieck NAP<sub>1</sub>:  $\cos \varrho_1 = \cos \varrho \cos \mathcal I + \sin \varrho \sin \mathcal I \cos \Phi_1$ , da aber  $\mathcal I$ klein ist:  $\cos \varrho_1' = \cos \varrho + \mathcal I \sin \varrho \cos \Phi_1$ , mithin:  $\mathcal I \varrho = -\mathcal I \cos \Phi_1$ . Der aus den Beobachtungen abgeleitete  $\varrho$ -Wert ist deshalb hier zu groß, die Größe des Fehlers wird maximal gleich dem Justierungsfehler  $\mathcal I$  der Richtung [uvw] also etwa 2-3°. Im allgemeinen sind  $\mathcal I$  und  $\Phi_1$  wegen der zufälligen Lage von N nicht bekannt, so daß die Korrektur nicht quantitativ ausführbar ist.

Aus  $\cos\varrho_{\rm R}=2\sin\alpha\cos\varrho$  folgt durch Differenzieren nach  $\varrho_{\rm R}$  und  $\varrho$  bei konstantem  $\alpha\textsc{-Wert:}$ 

$$\begin{split} -\sin\varrho_{\mathrm{R}}\,\varDelta\varrho_{\mathrm{R}} = -2\sin\alpha\sin\varrho\,\varDelta\varrho\,\,\mathrm{oder}\,\,\varDelta\varrho_{\mathrm{R}} = 2\sin\alpha\frac{\sin\varrho}{\sin\varrho_{\mathrm{R}}}\,\varDelta\varrho\\ \mathrm{und}\,\,\,\mathrm{nach}\,\,\mathrm{Elimination}\,\,\,\mathrm{von}\,\,\sin\alpha\colon\,\varDelta\varrho_{\mathrm{R}} = \jmath\varrho\,\,\mathrm{cotg}\,\varrho_{\mathrm{R}}\,\,\mathrm{tg}\,\varrho = -\jmath\,\,\mathrm{cotg}\,\varrho_{\mathrm{R}}\,\,\mathrm{tg}\,\varrho\,\,\mathrm{cos}\,\,\Phi_{\mathrm{I}}.\\ \mathrm{Mithin}\,\,\,\mathrm{wird}\,\,\jmath\,z' = -\,\,\mathrm{R}\,\jmath\,\varrho_{\mathrm{R}}\,(1 + \mathrm{cotg}^{2}\varrho_{\mathrm{R}}) = -\,\,\mathrm{R}\,\cdotp\,\jmath\,\mathrm{cotg}\,\varrho_{\mathrm{R}}\,\,\mathrm{tg}\,\varrho\,\,\mathrm{cos}\,\,\Phi_{\mathrm{I}}\,(1 + \mathrm{cotg}^{2}\varrho_{\mathrm{R}}) \end{split}$$

 $\operatorname{oder} \operatorname{\Delta z'} = \operatorname{\Delta \cdot R} \cos \Phi_1 \left( 1 + \operatorname{cotg^2} \varrho_{\mathrm{R}} \right) \sqrt{4 \sin^2 \alpha \left( 1 + \operatorname{cotg^2} \varrho_{\mathrm{R}} \right)} - \operatorname{cotg^2} \varrho_{\mathrm{R}}.$ 

Z. B. ist für  $\alpha=30^\circ$ ,  $\varrho_{\rm R}=60^\circ$ ,  $J=2^\circ$ ,  ${\rm R}=57.3$  mm die Abweichung Jz' maximal 2,66 mm (entsprechend cos  $\Phi_1=\pm 1$ ).

Daraus folgt, daß längs einer Schichtlinie ( $\varrho_R=$ konst.) die Abweichung der z'-Koordinate von der Geraden z'=konst. ziemlich beträchtlich ist, mit wachsendem Glanzwinkel (also nach außen hin) zunimmt und infolge des Kosinusfaktors periodisch schwankt. Durch die Verschiedenheit der  $\Phi$ -Werte überlagern sich aber verschiedene Perioden in unregelmäßiger Weise. Man kann dies wellenförmige Schwanken in dem Drehkristallphotogramm nach J. Böhm (39) erkennen, Fig. 23¹). Ist die Abweichung klein, so sind die Interferenzen noch in Schichtlinien einzureihen, bei großen Abweichungen sind dagegen kaum noch Schichtlinien zu erkennen. Die Verbreiterung der Schichtlinien mit wachsendem Glanzwinkel ist besonders deutlich zu erkennen, wenn das Primärstrahlbündel durch eine schlitzförmige Blende senkrecht zur Drehachse sehr schmal gemacht wird, so daß die Interferenzflecke als horizontale Striche erscheinen (vgl. Fig. 56).

Wenn die Achse A eine Symmetrieachse ist, so liegen gleichwertige Netzebenen auf dem gleichen Kegel  $\varrho =$  konst., und ihre Reflexe fallen auf dem gleichen Debye-Scherrer-Kreis zusammen.

Ist z. B. c = [uvw] = [001] eine vierzählige Achse, so fallen z. B. in der tetragonal-bipyramidalen Klasse in einem Punkt des rechten oberen Quadranten auf der Platte die Reflexe von 4 Flächen der tetragonalen Bipyramide  $\{hkl\}$  zusammen. Weicht jedoch die Symmetrieachse A etwas von der Drehachse N ab, so bekommen die Pole  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  in Fig. 45 verschiedene  $\varrho$ '-Werte, so daß bei der Drehung die Schnittpunkte mit dem Reflexionskreis:  $P'_1$ ,  $P'_2$ ,  $P'_3$ ,  $P'_4$ , die Einfallsebene und die Pole der reflektierten Strahlen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  etwas auseinanderfallen, d. h. die vorher anscheinend einheitlichen "Interferenzpunkte" werden aufgespalten (vgl. H. Mark und K. Weissenberg 55). Dies ist z. B. deutlich an dem Drehkristall-photogramm von Pentaerytbrit (Fig. 46) zu erkennen, das unter einem Einfallswinkel  $\varrho_s = 84^{\circ}$  zur Drehachse aufgenommen wurde und nicht exakt justiert war (61). Unten links ist ein Punkt in 4 Punkte aufgespalten, die gleich intensiv erscheinen, während bei anderen Punkten die Auflösung nur eine teilweise ist, wobei der mittlere Punkt etwa doppelt so intensiv erscheint usw.  $^1$ ).



Fig. 46.

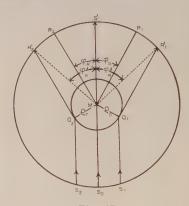


Fig. 47.

Fig. 46. Drehkristallphotogramm von Pentaerythrit um die c-Achse (nach H. Mark und K. Weissenberg). Einfallswinkel des Primärstrahles zur Drehachse ca. 84° entsprechend dem Reflexwinkel I. Ordnung von (001). Aufspaltungen der Interferenzpunkte infolge (kleiner) Abweichung der tetragonalen Achse von der Drehachse. (Der schwarze Streifen rührt von einem in der Wand der Kamera zum Durchlassen des Primärstrahles angebrachten Schlitz her.) Auf der Mittellinie Reflex von (001) in I. Ordnung.

Fig. 47. Einfluß des Kristalldurchmessers auf die Lage der Interferenzen bei der Drehkristallmethode. (Senkrechter Einfall des Primärstrahles.) M Kristallmittelpunkt,  $S_1$ ,  $S_0$ ,  $S_2$  paralleles Primärstrahlenbündel,  $MR_1$  und  $MR_2$  Projektionen zusammengehöriger Interferenzstrahlen in der richtigen Lage,  $Q_1R_1$  und  $Q_2R_2$  dsgl. in der fehlerhaften Lage,  $\varphi_R$  und  $\varphi_R$  zugehörige Meridianwinkel,  $Q_0$  Durchmesser des Kristallzylinders.

<sup>1)</sup> Von den genannten Autoren sind diese Aufspaltungen umgekehrt dazu benutzt worden, die Zähligkeit der betreffenden kristallographischen Achse festzustellen (vgl. hierzu die Bemerkungen auf S. 185/86).

Quantitativ läßt sich die Ausspaltung durch Berechnung des Winkels  $\varrho$  aus der Formel:  $\cos\varrho=\frac{d_{hkl}}{|T_{uvw}|}$  (hu + kv + lw) ermitteln, wenn man für [uvw] einmal den richtigen Wert, das andere Mal einen (im allgemeinen irrationalen) Näherungswert einsetzt.

So fanden H. Hofmann und H. Mark bei der Untersuchung des Gitters der Oxalsäure (19) bei Drehung um die der b-Achse benachbarte Richtung [1  $\cdot$  50  $\cdot$  3]  $\sim$  [010], was einer Abweichung von  $2^{0}$  45' entspricht, für die Interferenzpunkte, die normalerweise auf der Äquatorebene ( $\varrho_{\rm R}=90^{\circ}$ ) liegen sollten, folgende Ausspaltungen:



Fig. 48.

Drehkristallphotogramm von Harnstoff bei Drehung um die Achse (nach R. Becker 99). Die Breite der Interferenzen und die teilweisen Aufspaltungen von Interferenzpunkten zeigen deutlich den Einfluß des Kristalldurchmessers und der ungenauen Justierung.

Tabelle. Oxalsäure, wasserfrei, Aufspaltungen der Interferenzen am Äquator (nach Hofmann u. Mark).

Ebene	200	200	004	004	202	202	202	202
[010] [1, 50, 3] Mittel	00	90° 90° 27' 59',5 55' ,6°		90° 92° 43′ 0° 26′ ,7°	90° 88° 10'	90° 91° 50′ 90° 2° 2° 20,	44'	90° 54'

Die Aufspaltung nimmt mit wachsendem Glanzwinkel ( $\omega$ ) zu, wie die Formel für  $\varDelta\varrho_{\rm R}$  verlangt.

Am Beispiel der Fig. 45 sei ein anderer Weg zur Berechnung der Aufspaltung angedeutet. Es ist für:

Punkt P<sub>1</sub>':  $\cos \varrho_1' = \cos \varrho + \varDelta \sin \varrho \cos \Phi_1 = \cos \varrho + \varDelta \sin \varrho \cos \Phi_1$ , P<sub>2</sub>':  $\cos \varrho_2' = \cos \varrho + \varDelta \sin \varrho \cos (\Phi_1 + 90^\circ) = \cos \varrho - \varDelta \sin \varrho \sin \Phi_1$ P<sub>3</sub>':  $\cos \varrho_3$ ' =  $\cos \varrho + \varDelta \sin \varrho \cos (\Phi_1 + 180^\circ) = \cos \varrho - \varDelta \sin \varrho \cos \overline{\Phi}_1$  $P_4'$ :  $\cos \varrho_4' = \cos \varrho + \Delta \sin \varrho \cos (\Phi_1 + 270^\circ) = \cos \varrho + \Delta \sin \varrho \sin \Phi_1$ da  $\gtrsim$  NA =  $\varDelta$  klein ist. Da ferner:  $\cos \varrho' = \cos \varrho_{\rm R}'/2 \sin \alpha$  ist (bei senkrechtem

Einfall zur Drehachse), so wird:

 $\cos\varrho = \frac{1}{4}(\cos\varrho_1' + \cos\varrho_2' + \cos\varrho_3' + \cos\varrho_4') = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2\sin\alpha}(\cos\varrho_{R_1}' + \cos\varrho_{R_2}' + \cos\varrho_{R_3}' + \cos\varrho_{R_3}'$  $+\cos \varrho_{R_A}$ ') und  $\cos \varrho_{R} = 2\sin \alpha \cos \varrho$ .

Wenn man also aus den z'  $= \operatorname{Rcotg} \varrho_{\mathbb{R}}$ '-Werten der einzelnen Aufspaltungskomponenten die cos oR' bestimmt, so ergibt ihr Mittelwert den richtigen Wert von  $\cos \varrho_{\mathrm{R}}$  und damit den exakten mittleren Schichtlinienabstand. In der obigen Tabelle sind diese Mittelwerte ausgerechnet, es ist fast genau  $\varrho = 90^{\circ}$ , wie es sein muß. Aus  $\cos \varrho_{\rm R}$ findet man umgekehrt den richtigen e-Winkel durch die obige Beziehung  $\cos \rho = \cos \rho_R / 2 \sin \alpha$ , der nach S. 239 für die Konstruktion des Indizesfeldes benötigt wird.

#### δ) Einfluß des Kristalldurchmessers.

Der Einfachheit halber nehmen wir einen zylindrischen Querschnitt des Kristalls an, der durch Abschleifen der Kanten angenähert erreicht wird. Wäre der Kristall unendlich dünn, so kämen alle reflektierten Strahlen aus dem Mittelpunkt M (Fig. 47), und es wäre der gemessene Bogen  $2x' = \widehat{R_{1,0}} R_{2,0} = \widehat{R_{1,u}} R_{2,u} = \widehat{R_1} R_2 = 2R\varphi_R^{1}$ . Infolge der Kristalldicke entstehen verwaschene Interferenzlinien, deren Außenkanten R1', R2' durch Reflexion der Primärstrahlen S1 und S2 an den Stellen Q1 und Q2 des Kristallzylinders erzeugt werden.

Aus dem gemessenen Abstand 2x' der Außenkanten Ri'R2' zusammengehöriger Interferenzstreifen (symmetrisch zum Nullmeridian) finden wir den wahren Abstand  $\widehat{R_1} \, \widehat{R_2}$  wie folgt: Es ist  $R_1 \, R_2 = R_1' \, R_2' - R_1 \, R_1' - R_2 \, R_2' = R_1' \, R_2' - 2 \, R_1 \, R_1' = R_1' \, R_2' + R_1' \, R_2' + R_1' \, R_1' + R_2' \, R_1' \, R_1' + R_1' \, R_1' \, R_1' + R_1' \, R_1' \, R_1' + R_1' \, R_1' \,$ = R<sub>1</sub>' R<sub>2</sub>' - 2 ρ<sub>0</sub> (2 ρ<sub>0</sub> der Durchmesser des Kristallzylinders), da in erster Näherung der Bogen R, R, bzw. R, R, durch den Stäbchenradius ersetzt werden kann. Es ist Bogen  $R_1 \circ R_1' = R \cdot \not R_1 \circ R_1'$ , dagegen  $\varrho_0 = R \sin(R_1 \circ R_1')$ ; bei der Entwicklung des sin nach dem Bogen ist das zweite Glied bereits von dritter Ordnung.

Zieht man die Linien R<sub>1</sub>' M R<sub>2</sub>', so ist der eingeschlossene Winkel  $R_1' M R_2' = 2 \varphi_R'$ , und man findet den wahren Meridianwinkel  $\varphi_R =$  $= arphi_{
m R}' - arrho_0/_{
m R}$  im Bogenmaß, bzw.  $arphi_{
m R} = arphi_{
m R}' - rac{360^{
m o}}{2\,\pi}\,rac{arrho_0}{
m R}$  im Gradmaß. Der Fehler  $\left(\varphi_{\rm R}'-\varphi_{\rm R}=\frac{360^{\rm o}}{2\,\pi}\,\frac{\varrho_{\rm o}}{\rm R}\right)=\varDelta\,\varphi_{\rm R}$  ist konstant. Wir müssen also

Der Index (o) bedeutet Interferenzlinie oberhalb, Index (u) unterhalb des Aquators.

von dem gemessenen Bogen den Kristalldurchmesser abziehen, um den wahren Bogen zu finden 1).

Bei dem Kameradurchmesser  $R=57.3~\mathrm{mm}$  und 1 mm Kristalldicke ist  $\varDelta \varphi_R$  etwa  $2^{\circ}$ , also ziemlich beträchtlich. Will man den Fehler von vornherein unschädlich machen, so muß man entweder den Kristalldurchmesser möglichst klein, oder den Kameraradius möglichst groß machen  $^2$ ). Das in Fig. 48 abgebildete Drehkristallphotogramm

von Harnstoff (nach R. Becker) zeigt den Einfluß des Kristalldurchmessers und der ungenauen Justierung sehr deutlich.

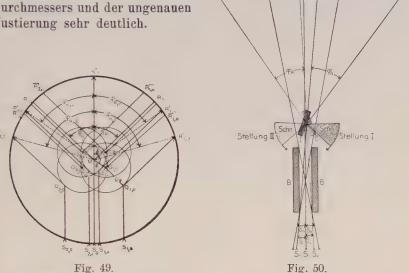


Fig. 49. Einfluß der Exzentrizität des Kristalles auf die Lage der Interferenzen bei der Drehkristallmethode. (Senkrechter Einfall des Primärstrahles.) (Erklärung der Figur im Text.)

Fig. 50. Einfluß der Divergenz der Primärstrahlen auf die Lage der Interferenzen bei der Schneidenmethode.  $S_1S_1, S_2\overline{S}_2$  divergente Primärstrahlen,  $S_0S_0$ ' Mittelstrahl des Primärstrahlbündels,  $\overline{S}_1S_2$  Primärfleck auf der photographischen Platte,  $R_1$ ' und  $R_2$ ' Projektionen der beiden Interferenzpunkte in den Kristallstellungen I und II auf die Äquatorebene, Schn. Schneiden, BB Blende,  $\varphi_{\mathbb{R}}$  wahrer Meridianwinkel der Interferenzstrahlen.

# ε) Exzentrizität der Drehachse.

Da sich die Drehachse vom Mechaniker sehr genau mit der Achse der Filmkamera zur Deckung bringen läßt, so sind die Fehler

<sup>1)</sup> Die gleiche Korrektur ist bei der Pulvermethode üblich, wo sie als Hadding'sche Regel bezeichnet wird.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Letzterer Weg ist von W. P. Daver (47) eingeschlagen worden (vgl. auch R. W. G. Wyckoff 37), der Kameraradius beträgt 20 cm, doch ist naturgemäß damit eine erhebliche Verlängerung der Belichtungszeit verbunden (ca. 200 m A/St bei Mo-K-Strahlung).

im Meridianwinkel und der Poldistanz im allgemeinen so klein, daß sie bei der Drehkristallmethode vernachlässigt werden können (Näheres vgl. E. Schiebold 26).

# ζ) Exzentrizität des Kristallzylinders.

Der Kristallzylinder (Durchmesser  $2\varrho_0$ ) befindet sich (vgl. Fig. 49) im Inneren der zylindrischen Filmkamera exzentrisch justiert, so daß die "Exzentrizität" des Kristallmittelpunktes O von der Drehachse M: MO = e ist. Bei der Drehung um M kommt eine beliebige Netzebenenschar (hkl), deren Normale vor der Drehung mit der Richtung  $\stackrel{>}{MO}$  den  $\stackrel{>}{\not\sim} \varphi_0$  einschließt, in 4 spiegelbildlichen Lagen  $(O_{1, 0}, O_{2, 0}, O_{1, u}, O_{2, u})$  zur Reflexion, wenn der Meridianwinkel  $\stackrel{>}{\not\sim} S_0$   $MO = \Phi$  des Fahrstrahles nach dem Kristallmittelpunkt O die Werte  $\Phi = \varphi_0 + \varphi$  und  $180^o - \Phi$  erreicht. In den beiden Lagen  $O_{1, 0}$  und  $O_{2, 0}$  treffen die Interferenzstrahlen die obere Filmhälfte, in den Lagen  $O_{1, u}$  und  $O_{2, u}$  die untere Hälfte. Die Außenkanten der Interferenzlinien (Projektionen  $R_1$ ',  $O_0$ ,  $R_2$ ',  $O_0$ ,  $R_1$ ',  $O_0$ ,  $R_2$ ',  $O_0$ ) rühren von der Reflexion der Strahlen  $S_1$ ,  $O_0$ ,  $S_2$ ,  $O_0$ ,  $S_1$ ,  $O_0$ ,  $S_2$ ,  $O_0$ ,  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$ ,

1. Einfluß auf den Meridianwinkel  $\varphi_R$ . Ist der wahre Meridianwinkel  $\varphi_R$  gemessen durch den Bogen  $\widehat{R_1}$   $R_2/2$  und  $\nearrow R_{1,0}$   $MR_{2,0} = \varphi'_{R,0}$  bzw.  $\nearrow R_{1,u}$   $MR_{2,u} = 2\varphi_R'$ , u' die oberhalb und unterhalb des Äquators beobachteten Werte, so gilt (vgl. Fig. 49)

$$\widehat{R_{1,o}} \widehat{R_{2,o}} = \widehat{R_{1}} \widehat{R_{2}} = \widehat{R_{1,u}} \widehat{R_{2,u}} = \widehat{R'_{1,o}} \widehat{R_{2',o}} - \widehat{R_{1',o}} \overline{R_{1,o}} - \widehat{R_{2',o}} \overline{R_{2,o}} - \widehat{\overline{R_{1,o}}} R_{1} - \widehat{\overline{R_{2,o}}} \widehat{R_{2,o}} - \widehat{\overline{R_{1,o}}} \widehat{R_{2',u}} - \widehat{R_{1',u}} \widehat{R_{1,u}} - \widehat{R_{2',u}} \widehat{\overline{R_{2,u}}} + \widehat{\overline{R_{1,u}}} \widehat{R_{1,u}} + \widehat{\overline{R_{2,u}}} \widehat{R_{2,u}}$$
 Es ist aber wieder näherungsweise:

$$\begin{split} \widehat{R}_{1,\,0} \, R_{1',\,0} = \varrho_{0} = R_{2',\,0} \, \widehat{R}_{2,\,0} \, ; \, \widehat{R}_{1',\,u} \, R_{1,\,u} = \varrho_{0} = R_{2',\,u} \, \widehat{R}_{2,\,u}, \\ \text{ferner} & \widehat{R}_{1,\,0} \, R_{1} = \widehat{R}_{2,\,0} \, R_{2} = e \sin \left( \varPhi - \varphi_{R} \right) = \widehat{R}_{1,\,u} \, R_{1} = \widehat{R}_{2,\,u} \, R_{2}. \\ \text{Mithin:} & 2 \varphi_{R}',\,_{0} = 2 \varphi_{R} + 2 \varrho_{0/R} + 2 \, e/_{R} \sin \left( \varPhi - \varphi_{R} \right) \\ 2 \varphi_{R}',\,_{u} = 2 \, \varphi_{R} + 2 \, \varrho_{0/R} - 2 \, e/_{R} \sin \left( \varPhi - \varphi_{R} \right) \end{split} \right\} \text{ im Bogenmaß.} \end{split}$$

Die Abstände entsprechender Interferenzpunkte auf der oberen Schichtlinie sind also um  $4\cdot\frac{\mathrm{e}}{\mathrm{R}}\sin\left(\varPhi-\varphi_{\mathrm{R}}\right)$  mm größer als die der entsprechenden Punkte auf der unteren Schichtlinie. Da  $\sin\left(\varphi-\varphi_{\mathrm{R}}\right)$  =  $\sin\varphi/\sin\varrho_{\mathrm{R}}$  wegen  $\varPhi=\varphi_{0}+\varphi$  ist, so wird die Differenz mit wachsendem Abstand vom Nullmeridian (zunehmende  $\varphi$ ) immer größer, der maximale Fehler  $\pm 4\frac{\mathrm{e}}{\mathrm{R}}$  dürfte bei einiger Vorsicht in der Praxis < 0.1 mm sein.

Der Mittelwert  $\varphi^{0}_{R} = \frac{1}{2} (\varphi^{0}_{R, o'} + \varphi^{0}_{R, u'}) + \frac{\varrho_{0}}{R} \cdot \frac{360^{\circ}}{2 \pi}$  ist von der Exzentrizität frei,

2. Einfluß auf die Poldistanz  $\varrho_{\rm R}$ : Der "effektive" Radius  ${\rm R_o}={\rm Q_{1,\,o}\,R_{1,\,o}}$  $=Q_{2,\ 0}\ R_{2',\ 0}\ bzw.\ R_{u}=Q_{1,\ u}\ R_{1',\ u}=Q_{2,\ u}\ R_{2',\ u}\ berechnet\ sich\ wie\ folgt\colon\ Es\ ist\ in$ erster Näherung

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{0} &= \mathbf{Q}_{1, 0} \; \mathbf{R}_{1'} = \mathbf{R} - \mathbf{e} \cos \left( \mathbf{\Phi} - \mathbf{\varphi}_{\mathbf{R}} \right) \\ \mathbf{R}_{0} &= \mathbf{Q}_{1, 0} \; \mathbf{R}_{1'} = \mathbf{R} + \mathbf{e} \cos \left( \mathbf{\Phi} - \mathbf{\varphi}_{\mathbf{R}} \right) \end{aligned}$$

damit wird

$$\begin{split} \mathbf{z_0'} &= \mathbf{z'} \left[ 1 - \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{R}} \cos \left( \varPhi - \varphi_\mathrm{R} \right) \right] \\ \mathbf{z_u'} &= \mathbf{z'} \left[ 1 + \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{R}} \cos \left( \varPhi - \varphi_\mathrm{R} \right) \right]. \end{split}$$

da z' der wahre Abstand des Interferenzpunktes vom Äquator ist.

Die Vertikalabstände entsprechender Interferenzpunkte auf der gleichen oberen bzw. unteren Schichtlinie sind um z' $\cdot \frac{2 \, \mathrm{e}}{\mathrm{R}} \cos \left( \Phi - \varphi_{\mathrm{R}} \right)$  verschieden; zusammen mit dem obigen Ergebnis läßt sich dies dahin zusammenfassen, daß ein ursprüngliches Rechteck von 4 zusammengehörigen Interferenzpunkten durch die exzentrische Kristallage in ein annähernd flächengleiches Trapez verzerrt wird; die Verzerrung ändert sich mit dem Reflexionswinkel.

Der Mittelwert (Höhe des Trapezes)  $\frac{1}{2} \cdot (\mathbf{z_0'} + \mathbf{z_{u'}}) = \mathbf{z'}$  ist von der Exzentrizität frei.

Wenn man daher im Schichtliniendiagramm die entsprechenden Interferenzen oberhalb und unterhalb des Aquators ausmißt, so sind die Mittelwerte sehr nahe gleich den wahren x'- und z'-Koordinaten des Interferenzpunktes.

#### c) Fehlerquellen bei der Schneidenmethode.

# α) Divergenz der Primärstrahlen. Nullpunktsfehler.

Eine Quelle der Ungenauigkeit besteht bei der Schneidenmethode darin, daß der Anfangspunkt O', das ist der Einstich des Primärstrahles in die photographische Platte wegen der endlichen Spaltbreite und der Divergenz nicht oder zum mindesten schlecht definiert ist.

Es sei in Fig. 50 BB die Blende, die von dem primären Röntgenstrahlbündel durchsetzt werde, das von unten aus einem flächenhaften Brennfleck kommt und in der zur Drehachse senkrechten Ebene den maximalen Divergenzwinkel  $\delta_{\rm h}$  mit dem Mittelstrahl SoSo' hat. Die Schneidenspitze wird sich infolge der Schwierigkeiten der Justierung nicht ganz genau in der Mittelachse des Strahlenbündels befinden und habe zunächst die Stellung rechts von der Achse. Das Primärstrahlbündel wird dann in unsymmetrischer Weise von der Schneide abgeschnitten und erscheint auf der photographischen Platte in der Horizontalspur S<sub>1</sub>'S<sub>2</sub>' In der Regel ist wegen der Absorption im Kristall nur die der Schneide zugekehrte Kante S, scharf definiert (vgl. Fig. 43). Die zur Oberfläche der Kristallplatte parallele Netzebenenschar reflektiert das Primärstrahlenbündel in der mit I bezeichneten Lage bei der Drehung durch den Reflexionsbereich in ein Bündel reflektierter Strahlen. Die äußerste Kante R<sub>1</sub>' rechts verdankt ihre Entstehung dem Strahl S<sub>1</sub> S<sub>1</sub>' (Grenzstrahl), der die größte Abweichung  $\delta_1$  von der Mittelachse hat und durch die Blendenanordnung bestimmt ist. Der wahre Reflexionswinkel eines Hauptspektrums ( $\alpha = \frac{1}{2} \varphi_{\rm R}$ ) wird durch die

der  $ightharpoonup arphi_R$  direkt im Bogenmaß ablesbar, auf der Platte ergibt sich aus  $S_1'R_1'=x^*$  und dem Abstand R der Platte von der Schneidenspitze M der Winkel  $arphi_R$  nach der Näherungsformel:  $\operatorname{tg} arphi_R = \frac{x'}{R} \left(1 - \frac{\delta_h \, x'}{R}\right)$ . Wird der Kristall um die Drehachse an-

genähert um 180° herumgeschwenkt, so kommt er in die zweite Reflexionslage II, die äußerste Kante des Spektrums wird jetzt durch den Grenzstrahl  $S_2S_2$ ' erzeugt, dessen Winkel  $\delta_2$  zur Strahlenachse im allgemeinen etwas kleiner als  $\delta_1$  ist wegen der unsymmetrischen Lage der Schneide im Strahlengang. Der wahre Winkel  $\varphi_R$  wird jetzt durch die Strecke  $R_2$ 'S $_2$ ' gemessen. Im allgemeinen wird zwar  $S_2$ ' durch den Schwärzungshof  $S_1$   $S_2$  verdeckt, wenn der Kristall aber die Strahlung stark absorbiert oder durch Anwendung einer geeigneten Blende dürfte der linke Rand des Primärfleckes nahezu mit  $S_2$ ' zusammenfallen. Eine kleine Exzentrizität des Kristalles läßt ebenfalls wegen der größeren Intensität des zwischen Kristallplatte und Schneide hindurchgehenden Lichtes die Umgebung des Punktes als eine feine Lichtlinie erkennen, wie in Fig. 53.

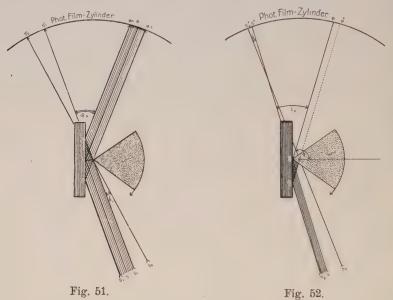


Fig. 51. Einfluß der Divergenz und Exzentrizität des Kristalles auf die Lage der Interferenzen bei der Schneidenmethode.  $S_1S_1'$  und  $S_2O_2$  divergentes Primärstrahlenbündel, M Schneide,  $S_0S_0'$  Mittelstrahl des divergenten Primärstrahlenbündels,  $O_1$ , O,  $O_2$  Reflexionsörter der Strahlen  $S_1$ , S,  $S_2$  in der exzentrischen Kristallplatte,  $S_2O_2MR_2$  durch die Schneide festgelegter Grenzstrahl des reflektierten Strahlenbündels,  $\delta_h$  Horizontalkomponente des Divergenzwinkels,  $\phi_R$  wahrer Meridianwinkel des Interferenzstrahles  $S_1'O_1R_1$ .

Fig. 52. Einfluß der Exzentrizität der Schneide auf die Lage der Interferenzen bei der Schneidenmethode.  $S_2O_2$  Randstrahl,  $S_0S_0$  Mittelstrahl des divergenten Primärstrahlenbündels ( $\delta$  = Divergenzwinkel), M Drehpunkt der Schneide (Schn.), e Exzentrizität der Schneide,  $\Phi$  Drehwinkel im Augenblick der Reflexion an einer Netzebenenschar,  $\varphi_R$  Meridianwinkel des Interferenzstrahles  $\overrightarrow{OR}$ .

Durch Messung der Koordinaten der zusammengehörigen Spektren  $R_1$ ' und  $R_2$ ' wird der Nullpunkt eliminiert, und man erhält aus der Strecke  $R_1$ '  $R_2$ ' in erster Näherung  $R_1$ : tg  $(\varphi_R + \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}) = \frac{1}{2} \frac{R_1 R_2}{R} = \text{tg}(\varphi_R + \delta_1)$ .

Im Film wird dieser Winkel direkt als Bogen gemessen.

Für die Nebenspektren gilt diese Betrachtung ebenfalls in erster Näherung.

Benutzt man Polarkoordinaten oder das Reflexnetz, so stellt man den Nullpunkt bei einseitigen Aufnahmen am zweckmäßigsten in die Mitte des rechten scharfen Randes des Primärstrahlfleckes ein.

#### β) Exzentrizität des Kristalles bei der Schneidenmethode.

Wir betrachten zunächst die Reflexion an einer Netzebenenschar parallel zur Drehachse (Hauptspektrum). Ein divergentes Primärstrahlenbündel  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  (Divergenzwinkel in der Äquatorebene  $\delta_h$ ) falle von unten her auf die Kristallplatte ein (vgl. Fig. 51).

Denken wir uns zunächst die Kristallplatte in M genau anliegend, so würde die äußerste Kante  $R_2$  der Interferenzlinie in der gezeichneten Kristallstellung durch Reflexion an dem Strahl  $S_1$  in M zustandekommen, so daß  $\mathrel{>\!\!\!>} S_0$ M  $R_2 = \delta_h + 2\,\alpha$  ist (Grenzstrahl). Auch wenn die Kristallplatte mit ihrer Oberfläche der Schneide M nicht genau anliegt, sondern um den Betrag e exzentrisch parallel verschoben ist, kann keiner der Strahlen des reflektierten Strahlenbündels die Meridianebene des Grenzstrahles überschreiten.

Dies gilt auch, wenn die Reflexion an schräg stehenden Netzebenen in der Oberfläche, ähnlich wie bei einem Stufengitter erfolgt, der Grenzstrahl ist dann derjenige Strahl, dessen Meridianebene den  $\ensuremath{\mathrel{\supset}} \varphi_R = S_{\scriptscriptstyle \rm I}$  M  $R_{\scriptscriptstyle \rm I}$  mit dem durch die Schneidenspitze gehenden Primärstrahl  $S_{\scriptscriptstyle \rm I}$   $S_{\scriptscriptstyle \rm I}$ ' bildet.

Die horizontale x'-Koordinate der Außenkanten der Interferenzlinie ist somit bei der Schneidenmethode von der Exzentrizität des Kristalles unabhängig.

Für die vertikale z'-Koordinate macht sich die Exzentrizität als Vergrößerung des Kameraradius in der Richtung des reflektierten Strahles geltend.

Aus Fig. 51 geht hervor, daß der "effektive" Radius  $R=O_2\,R_2=O_2\,M+M\,R=e/\cos u+R$  ist, wo  $u=\omega_h+\varphi_R$  und  $\varphi$  der Meridianwinkel des Netzebenenpoles,  $\varphi_R$  der Meridianwinkel des Reflexpoles,  $\omega_h$  der Winkel der Horizontalprojektionen der Normalen der Kristalloberfläche und der reflektierenden Netzebene ist, der mit dem Normalenwinkel  $\omega$  beider Ebenen durch die Formel verknüpft ist:  $\omega_h=\cos\omega/\sin\varrho$  ( $\varrho={\rm Poldistanz}$  der Netzebene).

$$Demnach \ ist: \ \mathbf{z'}_1 = R_1 \cot g \ \varrho_R = \left(R + \frac{e}{\cos u}\right) \cot g \ \varrho_R = \mathbf{z'} \Big(1 + \frac{e}{R \cos u}\Big).$$

 $z_1'$ ist somit um den Betrag  $\varDelta z'=z_1'-z'=z'\,e/R\cos u$  größer als ohne Exzentrizität. Dieser Betrag ist stets  $\geq z'\,e/R,$  da  $\cos u\leq 1,$ 

<sup>1)</sup> Es ist erlaubt  $\delta_1 + \delta_2 = 2 \delta_h$  zu setzen.

kann also ziemlich groß werden und zwar um so größer, je näher der reflektierte Strahl dem streifenden Austritt aus der Kristalloberfläche kommt. Es werden daher gerade die Interferenzpunkte in der Nähe des Nullmeridianebene (kleine x'-Werte) am ungünstigsten beeinflußt, worauf bei Bestimmung des Schichtlinienabstands zu achten ist. Der Fehler läßt sich erheblich herunterdrücken, wenn man das Kristallpräparat in der Richtung senkrecht zur Schneide möglichst kurz macht, aber immer noch so lang, daß die Grenzstrahlen die Schneide noch berühren.

# γ) Exzentrizität der Schneide.

Wenn die Schneidenspitze um den Betrag e exzentrisch ist, der Kristall aber genau anliegt, so wird der äußerste rechte Interferenzstrahl (vgl. Fig. 52) gegen vorher um den Betrag e  $\sin{(\varPhi-\varphi_R)}$ nach innen verschoben erscheinen, da durch die Schneide ein Teil des reflektierten Bündels abgeschirmt wird. Der Fehler ist für die Spektren in der Nähe des Nullmeridians am größten.

Auf die z'-Koordinate wirkt die Exzentrizität der Schneide wiederum wie eine Vergrößerung des Kameraradius. Der Fehler wird am größten, wenn die Richtung des Interferenzstrahles mit der Richtung der Exzentrizität oder ihrer Gegenrichtung zusammenfällt. Im allgemeinen ist der Fehler sehr klein und fällt bei sauberer Ausführung der Apparatur unter die Fehlergrenze.

# δ) Einfluß des Film-bzw. Plattenradius (R).

Für genaue Messungen sind nur solche Filmkammern verwendbar, in denen der Film an der exakt ausgedrehten inneren Bleiwand fest anliegt, da die üblichen Filmhalter und -einsätze aus Bakelit oder Papiermaché usw. sich leicht verwerfen und z. T. beträchtliche Abweichungen von der zylindrischen Form zeigen. Der Innendurchmesser der Kamera ist mit Benutzung von Zeiss'schen Stichmaßen mit Feinmeßschraube auf weniger als 0,01 mm meßbar¹). Bei Verwendung der Schneidenmethode ist der Radius R als der Abstand der Platte bzw. des Filmes von der Schneide definiert. Durch die Fehler in der Kristall- und Schneidenjustierung wird der so definierte Radius in den "effektiven" Radius abgeändert, dessen Bestimmung nach den obigen Ausführungen erfolgen kann.

Ein Fehler JR des Radius R bewirkt Fehler Jx' und Jz' der Koordinaten, die bei der Anordnung mit feststehendem Film gegeben sind durch:

<sup>1)</sup> Über die genaue Messung des Plattenabstands vgl. E. Wagner (88) sowie M. Siegbahn (31).

$$\begin{split} \varDelta \mathbf{x}' &= \varDelta \mathbf{R} \, \frac{2\,\pi}{360} \cdot \varphi_{\mathbf{R}} \, \text{ oder } \, \frac{\varDelta \, \mathbf{x}'}{\mathbf{x}'} = \frac{\varDelta \, \mathbf{R}}{\mathbf{R}}, \, \, \text{wo} \, \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{x}' &= \frac{2\,\pi\,\mathbf{R}}{360^{\circ}} \, \varphi_{\mathbf{R}} \\ \\ \varDelta \, \mathbf{z}' &= \varDelta \, \mathbf{R} \, \text{cotg} \, \varrho_{\mathbf{R}} \end{array} \right. \, \, \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{z}' &= \frac{2\,\pi\,\mathbf{R}}{360^{\circ}} \, \varphi_{\mathbf{R}} \\ \\ \mathbf{z}' &= \mathbf{R} \, \text{cotg} \, \varrho_{\mathbf{R}}. \end{array} \right. \end{split}$$

Die Fehler von x' bzw. z' sind demnach im Verhältnis  $\frac{x'}{R}$  bzw.  $\frac{z'}{R}$  kleiner als der Abstandsfehler. Bei großem Abstand R (großem Kameradurchmesser) lassen sie sich unter die Fehlergrenze herabdrücken 1).

# ε) Abweichung des Filmes von der zylindrischen Krümmung.

Diese wirkt ähnlich wie die exzentrische Stellung der Kristallachse in der Filmkamera (vgl. S. 232). Die Fehler werden besonders

für die Interferenzen in der Nähe von  $\varphi_{\rm R}=180^{\rm o}$  groß, weil dort die Abweichung von der zylindrischen Krümmung gewöhnlich am stärksten ist (19).

Fig. 53. Drehkristallphotogramm von Mikroklin (001) um [100]; Kombinationsaufnahme mit Kalkspat (1011) um die Rhomboederkante. Die kürzeren Interferenzlinien sind die Kalkspatlinien von (1011) in 1., 2. und 3. Ordnung (letztere in  $K_{\alpha}$  und  $K_{\alpha}$  aufgespalten), die längeren Linien sind die Mikroklinspektren von (001) in 2., 3. und höheren Ordnungen. Kontinuierliches Spektrum und Absorptionsbandkanten des Silbers erkennbar.



Fig. 53.

### d) Empirische Korrektur der Fehler mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen.

Ähnlich wie bei der Debye-Scherrer-Methode (46, 47)) läßt sich die Korrektur bei den Drehkristallaufnahmen auch empirisch ausführen, indem man gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Kristallpräparat einen bekannten Kristall z.B. Kalkspat aufnimmt.

Am zweckmäßigsten läßt sich dies bei Verwendung der Schneidenmethode bewerkstelligen, wenn man kleine Schliffe beider Substanzen, aber von etwas verschiedener Länge mit der Unterseite plan auf ein Deckglas auflegt und sie passend so verkittet, daß beide Schlifflächen eine Ebene bilden und die gewünschten kristallographischen Richtungen in beiden Platten parallel liegen. Im Drehkristallphotogramm liegen dann die Hauptspektren beider Substanzen untereinander und sind

<sup>1)</sup> Die obigen Formeln finden sich bereits bei H. Hofmann und H. Mark (19).

<sup>2)</sup> Vergleichsaufnahmen mit bekannten Kristallen wurden zur Kontrolle des Hauptspektrums auch von R. W. G. Wyckoff in etwas abgeänderter Weise hergestellt (37).

direkt vergleichbar. Macht man den Spalt parallel zur Drehachse lang genug und die Kristallschliffe schmal, so wirken sie direkt als vertikale Begrenzung der Interferenzen und können durch ihre verschiedene Länge auseinandergehalten werden. In Fig. 53 ist ein solches Drehkristallphotogramm von Mikroklin (001) um [100] gedreht mit Kalkspat  $\{10\bar{1}1\}$  (um die Rhomboederkante gedreht) wiedergegeben. Die kürzeren Kalkspatlinien (10 $\bar{1}1$ ) (1., 2., 3. Ordnung, letztere in K $\alpha_1$  und K $\alpha_2$  aufgespalten), liegen im Hauptspektrum unterhalb der Mikroklinlinien (001) in 2., 3. und höherer Ordnung. Auch die Nebenspektren von Kalkspat sind als kürzere Linien gegenüber den Mikroklinnebenspektren zu erkennen. Die Aufnahme wird wie üblich vermessen.

Aus den Kalkspatdaten werden die Korrekturen berechnet, welche an den Koordinaten der Interferenzen anzubringen sind. Man kann daraus für jede Stelle der photographischen Platte graphisch die Verbesserungen für die gemessenen Mikroklindaten interpolieren. Auf diese Weise ist bei der Bestimmung des Glanzwinkels ( $\alpha$ ) eine beträchtliche Genauigkeit von etwa 1-2 % erreichbar. Der  $\varrho$ -Winkel ist weniger genau meßbar (etwa 1 %), da er von der Justierung der Drehachse stark abhängt (vgl. S. 227) 1).

# IV. Die Verwendung der Drehkristallphotogramme zur Strukturbestimmung von Kristallen.

#### A. Allgemeine Grundaufgaben der Strukturbestimmung.

Die Strukturbestimmung der Kristalle, deren allgemeiner Gang kurz bereits auf S. 115 angegeben wurde, erfordert zunächst die experimentelle geometrische Ausmessung des Raumgitters nach Größe und Richtungen seiner primitiven Translationen und der Netzebenenabstände. Die Bestimmung der Translationsgruppe erfordert ebenfalls nur geometrische Beobachtungsdaten, die Raumgruppenbestimmung dagegen bereits Beachtung der gröbsten Intensitätseffekte. Bei der Bestimmung der Schwerpunktslagen der Atome in der Elementarzelle ist die ausführliche Diskussion auch der feineren Intensitätsunterschiede der Interferenzen nötig, wobei auf die Ausführungen in Abschnitt II D verwiesen wird.

## 1. Abbildungen der Interferenzpunkte des Drehkristallphotogrammes auf die Ebenen des reziproken Gitters.

# a) Abbildung auf die Meridianebene senkrecht zum Nullmeridian<sup>2</sup>).

Für die graphische Auswertung der Drehkristallphotogramme und die Kontrolle der Indizesbestimmung (aus der quadratischen Form)

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Bezüglich der Einzelheiten wird auf die ausführliche Publikation des Verfassers (26) verwiesen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) "Meridianebene" = Ebene des reziproken Gitters durch die Drehachse. Nullmeridian = Meridianebene, welche den Primärstrahl enthält (vgl. S. 192).

empfiehlt sich eine Abbildung (Projektion) des Drehkristallphotogrammes auf die Meridianebene senkrecht zur Nullmeridianebene ("Indizesfeld", vgl. S. 156/57). Dazu werden mit dem Einstich des Primärstrahles als Nullpunkt in ein rechtwinkliges Achsenkreuz: (x"=Schnittlinie mit der Äquatorebene) und z" parallel zur Drehachse die rechtwinkligen Koordinaten: x"=  $R_0 \sin \alpha \sin \varrho$ , z"=  $R_0 \sin \alpha \cos \varrho$  mit Hilfe der gemessenen oder aus  $\varrho_R$  und  $\varphi_R$  nach den Formeln auf S. 195/96 berechneten Werte von  $\alpha$ =Glanzwinkel,  $\varrho$ =Poldistanz eingetragen. Falls der Primärstrahl senkrecht zur Drehachse einfällt, sind Polarkoordinaten: r=Radiusvektor= $R_0 \sin \alpha$  und  $\Rightarrow \varrho$ =Azimut, ge-

rechnet von der z' = Achse im Uhrzeigersinne besonders zweckmäßig 1).

Zum Auftragen der Polarkoordinaten r,  $\varrho$  benutzt man zweckmäßig einen stereographischen Transporteur, dessen Lineal einerseits eine  $\sin \omega$ -Teilung mit angeschriebenen Winkelwerten, andrerseits eine mm-Teilung trägt, damit auch  $\sin \omega$ -Werte, die nach der Bragg'schen Formel aus d-Werten umgerechnet wurden, benutzt werden können.

Die Schichtlinien I. Art werden zu Geraden: z" == konst., die Schichtlinien II. Art zu Parallelen: x" == konst. oder zu Hyperbeln bzw. deren Asymptoten durch den Nullpunkt (vgl. S. 171).

In der Fig. 54 obere Hälfte ist die Abbildung eines Teiles des reziproken Gitters von Adular auf die Meridianebene durch [010] <u>I</u> c wiedergegeben. Die untere Hälfte der Figur stellt die Projektion des reziproken Teilgitters auf die Ebene (010)<sub>0</sub> und die Projektion der Höhenkreise der Ausbreitungskugel dar. Die gegenseitige Lage des reziproken Gitters und der Ausbreitungskugel entspricht dem Moment der Reflexion 6. Ordnung (606) an der Ebene (101). (Es sind nur die Punkte eingezeichner, die der Indizesbedingung h + k = gerade Zahl entsprechen, welche die Translationsgruppe  $\Gamma'$  des Adulargitters erfordert.)

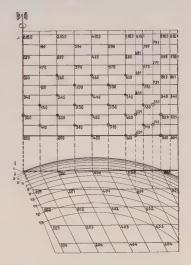


Fig. 54.

Obere Hälfte: Umklappung eines Teiles des reziproken Gitters von Adular in die Ebene (a" b")  $\underline{\mathbf{I}}$  c bei Drehung um die b-Achse. Untere Hälfte: Projektion des reziproken Gitters auf die Ebene (a" c") =  $(010)_0$  und Höhenkreise der Ausbreitungskugel in den Schichtebenen k = 0—13.

# b) Abbildung auf die zur Drehachse senkrechte Ebene (Äquatorebene).

# α) Abbildung der Schichtlinien als Kreise.

Eine übersichtliche Abbildung des Drehkristallphotogrammes in die Äquatorebene (senkrecht zur Drehachse), welche im Prinzip auf

 $<sup>^{1)}</sup>$   $\rm R_{0}$ ist ein passender Maßstab, der der Beobachtungsgenauigkeit entsprechend gewählt wird (vgl. S. 167).

H. Mark und K. Weissenberg zurückgeht (61), wird durch Eintragen der Polarkoordinaten  $r=R_0 \sin \alpha \sin \varrho$  (Radiusvektor) und  $\Rightarrow \varphi$  (Meridianwinkel der Netzebene in der Reflexionslage) in die Äquatorebene mit dem Einstichpunkt (A) der Drehachse als Nullpunkt erhalten  $(\alpha, \varrho, \varphi)$  nach den Formeln in Abschn. III. B. aus den Koordinatenwerten berechnet).

Die Bilder der Interferenzpunkte ordnen sich in zwei Systeme von konzentrischen Kreisen ein. Das eine System um den Mittelpunkt der Ausbreitungskugel (M) (Abstand AM =  $\frac{1}{2}$  R $_0$  (vgl. S. 170), stellt die Schnitte (Höhenkurven) der Ausbreitungskugel mit den Schichtebenen des reziproken Gitters senkrecht zur Drehachse z''= konst. vor (und entspricht den Schichtlinien I. Art). Das zweite System um den Einstichpunkt der Drehachse (A) wird von den zur Drehachse parallelen (bzw. schrägverlaufenden) Gittergeraden des reziproken Gitters erzeugt und entspricht den Schichtlinien II. Art.

Nach der Ewald'schen Kugelkonstruktion der Interferenzstrahlen (vgl. S. 163) schließen die Strahlen  $MQ_i$  vom Mittelpunkt der Ausbreitungskugel nach den Projektionspunkten  $Q_i$  des reziproken Gitters die Winkel  $\phi_R$  mit der Nullmeridianebene ein; die Abbildung wird demnach auch dadurch erhalten, daß die gemessenen Meridianwinkel  $\phi_R$  in M an die Richtung MA angetragen und die Schnittpunkte mit den Kreisen um A (Radius  $r=R_0\sin\alpha\sin\varrho)$  bestimmt werden (61).

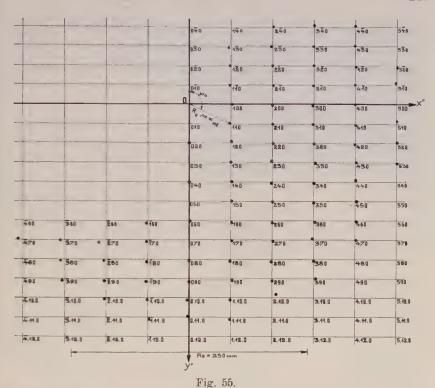
Umgekehrt lassen sich bei Kenntnis des reziproken Gitters die Interferenzpunkte des Drehkristallphotogrammes als Zentralprojektionen vom Mittelpunkt (M) der Ausbreitungskugel aus den Höhenkreisen: z'' = konst. und den Kreisen x'' = konst. konstruieren.

## β) Abbildung der Schichtlinien als gerade Linien.

Falls die Meridianwinkel  $(\varphi_0)$  der Netzebenen in der Ausgangsstellung auf unabhängige Weise gemessen sind (vgl. S. 246), läßt sich die Projektion der Punkte des reziproken Gitters auf die Äquatorebene direkt ausführen. Zusammen mit der Umklappung des reziproken Gitters in die Meridianebene kann das reziproke Gitter nach den Methoden der darstellenden Geometrie leicht konstruiert werden.

Man erhält diese Projektion in ähnlicher Weise wie vorher durch Eintragen der Polarkoordinaten:  $r = R_0 \sin \alpha \sin \varrho$  (Radiusvektor) und  $\Rightarrow \varphi_0$  (Azimut) in die Äquatorebene mit dem Einstichpunkt (A) der Drehachse als Nullpunkt ( $\alpha$  und  $\varrho$  nach den Formeln auf S. 198 ff. aus den Koordinatenwerten berechnet).

Alle Projektionspunkte liegen auf Parallelscharen von Geraden, die die Projektionen der Gittergeraden des reziproken Gitters auf die Äquatorebene darstellen, bzw. mit diesen Geraden selbst zusammenfallen. Die Fig. 55 zeigt das Netz des reziproken Gitters von Diaspor in der Äquatorebene ( $\rho=90^{\circ}$ ) bei Drehung um die c-Achse, das mit Hilfe der in (102) von J. Böhm wiedergegebenen röntgengoniometrischen Aufnahme konstruiert wurde (vgl. auch S. 218/20). Der Radiusvektor ist in diesem Falle einfach  $r=R_0\sin\alpha_{h\,k\,0}$ , da nur Netzebenen in der Zone der Drehachse auftreten.



Netz des reziproken Gitters von Diaspor in der Ebene  $(001)_0$  (Äquatorebene). Konstruktion mit Hilfe von  $\alpha_{hk0}$  und  $\varphi_0$  aus einem Drehkristallphotogramm von J. Böhm um die [001]-Richtung. Rechtwinklige Parallelscharen von Schichtlinien h=konst., l=0 sowie k=konst., l=0. Die schwarzen Kreise geben die Lage der beobachteten Reflexe an.

# 2. Bestimmung der primitiven Translationen von Raumgittergeraden und der kleinsten Abstände paralleler Netzebenen.

# a) Primitive Translationen von Gittergeraden (Identitätsabstände).

Der kleinste Identitätsabstand (T<sub>uvw</sub>) einer Gitterrichtung [uvw] kann nach M. Polanyi (38) in folgender Weise experimentell direkt bestimmt werden: Die betreffende Gitterrichtung wird parallel zur Drehachse einjustiert und eine Drehkristallaufnahme um diese Achse mit möglichst großem Drehwinkel, am besten mit voller Umdrehung um 360°, hergestellt.

Am einfachsten wird hierzu eine zylindrische Filmkamera mit möglichst großem Durchmesser (vgl. S. 231) und eine zur Drehachse senkrechte Schlitzblende für das Primärstrahlbündel benutzt, so daß die Schichtlinien I. Art gut vermeßbar sind (vgl. Fig. 56).

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.



Fig. 56.

In der Fig. 56 ist ein derartiges Schichtlinienphotogramm von Albit bei Drehung um die c-Achse wiedergegeben, aus dem sich die Identitätsperiode  $c_0 = 7,06$ Å ergibt.

Fig. 56. Schichtlinienphotogramm von Albit bei Drehung um die c-Achse. Primärstrahl <u>I</u> c-Achse. Schlitzförmige Blende.

α) Direkte Bestimmung der primitiven Periode (T<sub>uvw</sub>) parallel zu einer Gitterrichtung mit Hilfe der Schichtlinien I. Art.

1. Benutzung der geraden Schichtlinien auf dem zylindrischen Film. Aus dem Abstand (2 z's) zusammengehöriger Schichtlinien mit dem Index s (vgl. Fig. 56) berechnet man nach den Formeln auf S. 204:  $\cot \varrho_R = z'_s/R - \cot \varrho_s$ ,  $T_{uvw} = s \, \lambda/[\cos \varrho_R + \cos \varrho_s]$ , wobei  $\not = \varrho_s$  der Neigungswinkel des Primärstrahles zur Drehachse,  $\not = \varrho_R$  der halbe Öffnungswinkel des s-ten Schichtlinienkegels, R der Kameraradius,  $\lambda$  die Wellenlänge und s die Ordnungszahl der Schichtlinie ist. Bei senkrechtem Einfall ist einfacher:  $\cot \varrho_R = z'_s/R$  und  $T_{uvw} = \lambda_s/\cos \varrho_R$  (vgl. z. B. 19, dort auch zahlreiche Beispiele) 1).

Die absolute Genauigkeit der aus dem Schichtlinienabstand ermittelten Identitätsperioden ist nicht sehr groß (etwa  $2-5\,^{\circ}/_{\!_{0}}$ ) vor allem wegen der starken Abhängigkeit von der exakten Justierung des Präparats, die nicht immer mit der wünschenswerten Präzision ausführbar ist. Falls eine größere Genauigkeit erforderlich ist, wie im Falle der Festlegung der Fundamentalperioden des Raumgitters, müssen Vergleichsaufnahmen mit einem strukturell bekannten Kristallpräparat (vgl. S. 237) oder Präzisionsmessungen von Netzebenenabständen des Raumgitters ausgeführt werden (vgl. S. 245).

2. Benutzung der Schichtlinienhyperbeln I. Art der photographischen Platte. Die direkte Vermessung der Identitätsperiode in Richtung der Drehachse scheitert in diesem Falle daran, daß die Hyperbelscheitel, besonders bei beschränktem Drehwinkel, höchstens andeutungsweise zu erkennen sind. Es empfiehlt sich deshalb (falls man nicht das graphische Verfahren vorzieht, vgl.

<sup>1)</sup> Aus röntgenometrischen Aufnahmen lassen sich natürlich ebenfalls primitive Translationsperioden von Gittergeraden ermitteln, worauf in dem betreffenden Abschnitt näher eingegangen wird.

unten und S. 238/39), aus den beobachteten Koordinatenwerten für alle im Photogramm vertretenen Interferenzpunkte die Produkte:  $2\sin\alpha\cos\varrho$  (vgl. die Formeln auf S. 195) zu berechnen und die Mittelwerte für jede Schichtlinienhyperbel (mit Berücksichtigung der verschiedenen Gewichte zu bilden (z. B. 48)). Die Genauigkeit der Bestimmung von T ist bestenfalls etwa  $1^{\circ}/_{0}$ .

3. Graphische Bestimmung der Identitätsperiode (Tuvw) mit Hilfe der Abbildungen des Drehkristallphotogrammes. Die Projektionen der Interferenzpunkte im Indizesfeld (vgl. S. 238), welche ein und derselben Schichtlinie angehören, liegen infolge der Beobachtungs- und sonstiger systematischer Fehler nicht exakt auf den zur x"-Achse parallelen Geraden, welche die Bilder der Schichtlinien des Photogrammes darstellen. Es lassen sich aber stets ausgleichende Geraden so ziehen, daß sie durch möglichst viele Projektionspunkte gehen bzw. daß die Fehlerquadratsumme ein Minimum wird.

Die Fehlergrenze ist bei dieser Methode naturgemäß etwas größer (etwa  $3\,\%_0$ ) als bei den rein rechnerischen Verfahren; in den Fällen, wo es nicht auf sehr große Genauigkeit ankommt, verdient aber das graphische Verfahren wegen der Zeitersparnis entschieden den Vorzug.

 $\beta)$  Indirekte Bestimmung der primitiven Periode ( $T_{uvw}$ ) durch Messung des Netzebenenabstandes (d) der zur Drehachse senkrechten Ebenenschar  $(h_0k_0l_0)$  oder einer schräg liegenden Ebenenschar  $(h_1k_1l_1).$ 

1. Reflexion an der Netzebenenschar  $(h_0k_0l_0)$  mit Hilfe von Schwenkaufnahmen um eine Achse senkrecht zur Gitterrichtung [uvw]. Wenn eine Netzebenenschar  $(h_0k_0l_0)$  senkrecht zu der betrachteten Gitterrichtung existiert  $^1$ ), so ist die Translationsperiode  $T_{uvw}$  stets gleich oder gleich einem ganzzahligen Vielfachen des kleinsten (röntgenographisch ermittelten) Abstandes  $(d_{h_0k_0l_0})$  dieser Netzebenen (vgl. S. 245). Da die Messung von Netzebenenabständen sehr genau ausgeführt werden kann (vgl. S. 245), braucht man nur einen Näherungswert von  $T_{uvw}$  zu kennen. Man erhält dann nicht nur den genauen Wert von  $T_{uvw}$ , sondern auch das für die Raumgruppenbestimmung nötige Verhältnis:  $s = T_{uvw}/d_{h_0k_0l_0}^{2}$ ).

<sup>1)</sup> Diese Netzebenenschar wird bei M. Polanyi (38) als diatrope Netzebenenschar bezeichnet.

<sup>2)</sup> Dies folgt aus der Beziehung:  $\cos\varrho=\frac{d_{hkl}}{T_{uvw}}\cdot s$ , wo  $\varrho$  der Winkel zwischen Gitterrichtung und Netzebenennormale und  $s=h\,u+k\,v+l\,w$  eine ganze Zahl (Ordnungszahl) ist. Für  $\varrho=0$  wird  $\cos\varrho=1$  und  $T=s\cdot d$ , d. i. ein ganzzahliges Vielfaches von d.

Falls die diatrope Netzebenenschar nicht vorhanden ist, kann man sich auch einer schräg zur Drehachse liegenden Netzebenenschar  $(h_1k_1l_1)$  bedienen, deren Winkel  $(\varrho)$  zur Richtung [uvw] bekannt ist, und deren d-Wert direkt röntgenographisch vermessen wird.

Dies ergibt sich aus der genannten Beziehung:  $T_{uvw} = d_{hkl} \cdot s/\cos\varrho$ . Die Identitätsperiode (T) ist dadurch bis auf den ganzzahligen Faktor s festgelegt, der anderweitig zu bestimmen ist (etwa nach S. 242). Da:  $\frac{\partial T}{T} = \frac{\partial d}{d} + tg \varrho \, \varDelta \varrho$  ist, wobei  $\varDelta d$  und  $\varDelta \varrho$  der Abstands- und Winkelfehler ist, folgt, daß die Bestimmung von T nach diesem Verfahren um so unsicherer wird, je mehr die benutzte Netzebene gegen die kristallographische Richtung [uvw] geneigt ist.

2. Reflexion an der Netzebenenschar  $(h_0k_0l_0)$  mit Hilfe der Schiefstellung des Primärstrahles zur Drehachse. Wenn die Ausbildung der Kristalle (z. B. bei Einkristalldrähten) eine genaue Orientierung nur in einer Richtung zuläßt, so macht man mit Vorteil von der Schiefstellung des Primärstrahles zur Drehachse Gebrauch. Wenn der Neigungswinkel  $\varrho_s$  beider Richtungen gerade  $90^{\circ}-\alpha_n$  beträgt  $(\alpha_n$  der Reflexionswinkel der zur Drehachse senkrechten Netzebene in n-ter Ordnung), so bleibt diese Ebenenschar während der Aufnahme ständig unter dem passenden Reflexionswinkel zum Primärstrahl geneigt und erzeugt auf dem Film (bzw. der photographischen Platte) einen Reflex, der in die z'-Achse fällt und daher zweifelsfrei zu erkennen ist (H. Mark und K. Weissenberg (55)).

Durch Abzählen der Schichtlinien I. Art des "schiefen Photogrammes", das nach den Formeln auf S. 204 ff. ausgewertet wird, läßt sich gleichzeitig feststellen, ob der so gefundene Netzebenenabstand gleich der Identitätsperiode oder ein rationaler Bruchteil derselben ist. Voraussetzung für den eindeutigen Nachweis der monochromatischen Reflexion an der Ebene  $(h_0k_0l_0)$  ist, daß eine Verwechslung mit Laueinterferenzen durch Benutzung streng monochromatischen Röntgenlichts ausgeschlossen wird.

# γ) Sicherheit der Bestimmung der Identitätsperiode (Tuvw) aus dem Schichtlinienphotogramm.

Je dichter die Schichtlinien mit Interferenzpunkten belegt sind und um so mehr Interferenzpunkte überhaupt auftreten, um so eher wird die daraus abgeleitete Periode tatsächlich zutreffen. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, den Kristall um 360° zu drehen, damit auch wirklich Netzebenen allgemeinster Lage zur Reflexion kommen und keine falsche Periode durch spezielle Auslöschungen vorgetäuscht wird. Ferner kann es vorkommen, daß längs der zu untersuchenden kristallographischen Richtung strukturell identische Beugungszentren mit röntgenographisch gleich oder sehr angenähert gleich wirksamen Gebilden abwechseln, deren Abstand ein rationaler Bruchteil der

wahren Identitätsperiode ( $T_{uvw}$ ) ist. Dadurch würden ebenfalls Schichtlinien mit bestimmten Ordnungszahlen nur sehr schwach erscheinen oder gar ausfallen. Ein auffallendes Beispiel dafür fanden H. Mark und P. Rosbaud (111) bei der Drehung von Sillimannitnadeln und Mullitfasern um die Hauptwachstumsrichtung [001],

Ist die zu untersuchende Identitätsperiode sehr groß im Verhältnis zur Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, wie es namentlich bei organischen Kristallen oft vorkommt, so rücken die Schichtlinien sehr nahe zusammen, und die infolge Zentrierungs- und Justierungsfehlern entstehenden Aufspaltungen der Interferenzpunkte erschweren eine sichere Bestimmung 1). Man verwendet in solchen Fällen die längsten in Luft noch brauchbaren Wellenlängen der K-Serie (etwa von Cr, Fe und Ni) (vgl. auch H. Mark l. c.).

## b) Kleinste Abstandsperioden gleichbelasteter Netzebenen einer Parallelschar.

Die genaue Bestimmung von Netzebenenabständen (d-Werten) <sup>2</sup>) kann mit Hilfe eines Seemann'schen bzw. Siegbahn'schen Spektrographen oder nach der Bragg'schen Methode an einzelnen Kristallflächen oder orientierten Schliffen erfolgen (absoluter Fehler  $< 0,1\,^0/_0$ ) (vgl. 12, 34, 31). Für die Nebenspektren werden die d-Werte nach den Formeln des Abschnittes III. B. ermittelt, ihre Genauigkeit hängt wesentlich von den Justierungs- und Zentrierungsfehlern ab (vgl. S. 224), und ist daher im allgemeinen kleiner als die der Hauptspektren (etwa  $1-2\,^0/_0$ ) <sup>3</sup>). Durch gleichzeitige Aufnahme eines bekannten Kristalles lassen sich genauere Werte erhalten, wie auf S. 237 erörtert wurde.

 $<sup>^{1}</sup>$ ) Z. B. mußten beim Carborund I nach H. Ott (112) die Kristalle bis auf  $^{1}$ / $_{5}$  mm abgeschliffen werden, damit die anfänglich verschwommenen Schichtlinien getrennt wurden und die wahre Periode (37,95 Å) zum Vorschein kam. Die Justierung der c-Achse parallel zur Drehachse mußte dabei bis auf 3' genau sein.

<sup>2)</sup> Röntgenographisch sind direkt nur die kleinsten Abstandsperioden "gleichbelasteter" Netzebenen einer Parallelschar (hkl) feststellbar (Röntgenperioden). Diese Röntgenperioden ( $\mathbf{r}_{hkl}$ ) stimmen nur beim Fehlen von Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen im Kristallgitter mit den Abstandsperioden ( $\mathbf{d}_{hkl}$ ) strukturell identischer paralleler Netzebenen überein, andernfalls wird:  $\mathbf{d}_{hkl} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{hkl}$ , wo n = ganze Zahl die Ordnungszahl der Interferenz ist. Man bringt dies dadurch zum Ausdruck, daß die Reflexion n-ter Ordnung an der Netzebenenschar (hkl) einer Netzebene mit den Indizes  $\mathbf{h}_1 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{h}, \, \mathbf{h}_2 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}, \, \mathbf{h}_3 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{l}$  (Laue'sche Zahlen) zugehören soll, z. B. stellt das Symbol (222) die Reflexion 2. Ordnung an der Netzebenenschar (111) dar usw.

³) Durch geeignete Tabellen und nomographische Verfahren lassen sich bei der Berechnung der  $\alpha$ - und d-Werte große Zeitersparnisse erzielen, worauf in (26) näher eingegangen wird.

### 3. Ermittlung von Netzebenenwinkeln (Röntgengoniometrie).

Die Kenntnis der Normalenwinkel wichtiger Strukturebenen ist für die eindeutige Ermittlung des reziproken Gitters und damit auch der Indizes der Strukturebenen eine grundlegende Voraussetzung. Auch sonst ist die Messung von Kristallflächenwinkeln (Netzebenenwinkeln) auf röntgenographischem Wege in allen den Fällen von Vorteil, wo die kristallographisch-goniometrische Messung infolge ungenügender Ausbildung oder gänzlichen Fehlens von kristallographischen Begrenzungsflächen versagt oder zum mindesten einer Ergänzung bedarf.

#### a) Benutzung einfacher Drehkristallphotogramme.

Beim Drehen um eine Netzebenennormale  $(h_0k_0l_0)$  bleiben die Neigungswinkel  $(\omega=\varrho)$  der reflektierenden Netzebenen (hkl) mit der Ebene  $(h_0k_0l_0)$  senkrecht zur Drehachse ungeändert und lassen sich nach den Formeln des Abschnitts (III.B) in einfacher Weise ermitteln. Bei den graphischen Projektionsmethoden (vgl. S. 238 ff.) erscheinen die  $\omega=\varrho$  als Winkel der Fahrstrahlen nach den Punkten des reziproken Gitters in wahrer Größe. Die Genauigkeit der Winkelmessung hängt in hohem Grade von der Justierung des Präparats ab, doch dürften bei sorgfältiger Einstellung (vgl. S. 227) die Fehler unter 10' bleiben. Auch die Seemann'sche Anordnung kann zur Messung von Netzebenenwinkeln, insbesondere in der Zone des Primärstrahles benutzt werden (vgl. S. 211).

#### b) Benutzung von röntgengoniometrischen Aufnahmen.

Im allgemeinen ist jedoch eine direkte goniometrische Vermessung von Kristallen mit Hilfe von einfachen Drehkristallophotogrammen nicht möglich, da aus den Koordinaten der Interferenzpunkte wohl die Meridianwinkel  $(\varphi)$  im Augenblick der Reflexion, nicht aber die Meridianwinkel  $(\varphi_0)$  in der Ausgangslage bestimmt werden können. Würde man die für jede Netzebene verschiedenen Meridianwinkel  $(\varphi_0)$  kennen, so wären die Netzebenen gegenüber einem festen Koordinatensystem x, y, z und damit auch gegenüber den kristallographischen Achsen festgelegt. Die Winkel beliebiger reflektierender Ebenen können dann nach den Formeln auf S. 153 oder mit Hilfe der üblichen goniometrischen Berechnungsmethoden, evtl. an Hand von kristallographischen Projektionen, bestimmt werden.

Zur unabhängigen Vermessung des Drehwinkels  $\psi = \varphi_0 - \varphi$  einer Netzebene (hkl) kann, wie schon erwähnt, außer dem Bragg'schen Verfahren mit ionometrischer Registrierung der Interferenzen das photographische Verfahren verwendet werden, wenn die photographische Platte (bzw. der Film) eine mit der Kristalldrehung zwangsläufig

verbundene Bewegung ausführt. Diese besteht am einfachsten in einer Parallelverschiebung oder in einer Drehung der photographischen Platte (bzw. des Films). Die diesem Verfahren noch anhaftenden Beschränkungen lassen sich durch Kombination einer während der Aufnahme feststehenden photographischen Platte (bzw. Films) mit einer mitbewegten Platte (bzw. Film) aufheben, wobei auch zugleich eine besonders einfache Auswertungsart erreicht wird (vgl. S. 248).

#### a) Röntgengoniometrie mit Hilfe der Bragg'schen Spektrometermethode.

Bei der spektroskopischen Methode von Bragg wird die Stellung des Kristalles und der Ionisationskammer im Augenblick der Reflexion direkt an entsprechenden Teilkreisen abgelesen (vgl. S. 150). Wie Versuche von G. Greenwood (52) ergaben, läßt sich hierbei eine bemerkenswerte Genauigkeit erzielen, die der gewöhnlichen goniometrischen Vermessung, in Anbetracht der Unvollkommenheit der Kristallflächen nicht sehr nachsteht (Fehler etwa 1—2'). Diese Art der röntgenographischen Winkelmessung entspricht demnach direkt der goniometrisch-optischen Bestimmung, ihre besondere Bedeutung liegt darin, daß sie von der äußeren Flächenausbildung unabhängig ist und nur von der Homogenität des Kristallmaterials (vgl. S. 177) beeinflußt wird.

#### β) Röntgengoniometrische Verfahren mit photographischer Registrierung der Interferenzen.

Die photographische Registrierung der Interferenzen ergibt wiederum die Möglichkeit, auch außerhalb der Zone der Drehachse liegende Netzebenen zu vermessen.

1. Messung von  $\varphi$  bzw.  $\varphi$ 0 mit Hilfe der Parallelverschiebung des Filmzylinders parallel zur Drehachse (K. Weissenberg 28). Die experimentelle Anordnung und die Prinzipien der Auswertung dieses Verfahrens wurden bereits auf S. 143 ff. beschrieben. Eine ganz besonders einfache Auswertung ergibt sich bei Beschränkung auf die Netzebenen in der Zone der Drehachse.

Hierbei findet man direkt den Meridianwinkel  $(q_0)$  aus den Abständen  $(z_0')$ , der schrägen Geraden:  $q_0 = \text{konst.}$  auf der z'-Achse, da:  $90^0 - q_0 = -z_0'/R_2$ , wo  $R_2 = \frac{2\,\pi \cdot z_{360^0}}{10^{-3}}$ . Da diese Geraden jetzt nur die verschiedenen Ordnungen der Inter-

ferenz an der gleichen Netzebene (hkl) enthalten, kann der Normalenwinkel zweier Netzebenen auch direkt aus der Differenz der zugehörigen Ordinaten bestimmt werden (vgl. S. 220). Das Verfahren ist aber nur in dem Falle anwendbar, daß um eine kristallographische Zonenachse gedreht wird, da sonst keine definierten Schicht-

linien I. Art zustande kommen.

2. Messung von  $\nearrow \psi$  mit Benutzung der Seemann'schen Anordnung. Diese Methode empfiehlt sich bei Drehwinkeln bis zu etwa 60°, besonders in den Fällen, wo um eine Netzebenennormale gedreht wird, so daß die Schichtlinien I. gegen diejenigen II. Art ganz zurücktreten und das Weissenberg'sche Verfahren nicht anwendbar wird. Aus den Formeln in Abschnitt III. B. 3., 4. für die mitgedrehte photographische Platte (bzw. für den mitgedrehten Film) läßt sich im allgemeinen neben  $\varrho_R$  nur die Differenz ( $\varphi_R - \psi$ ), nicht  $\psi$  selbst bestimmen. Wenn der  $\nearrow \varphi_R$  für die betreffende Netzebene bekannt ist, so ergibt sich  $\psi$  aus:  $\operatorname{tg}(\varphi_R - \psi) = x'/R$  (Platte) bzw.  $\psi = \psi_R - \frac{360°}{2\pi} \frac{x'}{R}$  (Film); (vgl. S. 209, 216).

Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer Analyse der Interferenzen auf den Schichtlinien II. Art. Diese Schichtlinien entsprechen bekanntlich den Geraden des reziproken Gitters parallel (bzw. schräg) zur Drehachse. Die zu einer solchen Geradenschar zugehörigen Interferenzstrahlen liegen innerhalb eines schmalen von Meridianebenen eingeschlossenen Streifens parallel zur Drehachse, der dem Meridian  $\varphi_{\rm R}$  benachbart ist (vgl. Fig. 34). Wenn man den Kristall mit einer zylindrischen Blende umgibt, die einen mit Hilfe eines Teilkreises auf beliebige Meridianwinkel  $\varphi_{\rm R}$  einstellbaren Schlitz parallel zur Drehachse hat, so können der Reihe nach die Schichtlinien II. Art einzeln ausgeblendet werden. Der Fehler, den man begeht, wenn  $\varphi_{\rm R}=$  konst. gesetzt wird, ist gering (< 20), wenn man sich auf Drehwinkel  $\psi$  < 600 beschränkt 1).

Allgemeiner anwendbar ist die Bestimmung von  $\varphi_0$  mit Hilfe der kontinuierlichen Spektralbänder, die den Geraden  $\varphi_0 =$  konst. und  $\varrho =$  konst. entsprechen, worauf auf S. 214 näher eingegangen wurde.

3. Messung von  $\not\preceq \psi$  bzw.  $\not\preceq \varphi_0$  mit Hilfe der Kombination von festem und parallel (bzw. senkrecht) zur Drehachse verschobenen photographischen Film (bzw. photographischen Platte). Das Weissenberg'sche Verfahren zur Messung der  $\psi$ -Winkel aus der Parallelverschiebung des photographischen Films setzt die Kenntnis der  $\not\preceq \varrho_R$  der Beugungskegel um die Drehachse voraus, damit die Schlitzblende auf bestimmte  $\varrho_R$ -Werte eingestellt werden kann. Dazu muß vorher eine Drehkristallaufnahme mit feststehendem Filmzylinder hergestellt werden. Ein besonderer

¹) Dies geht u. a. aus der Formel 12 auf S. 195 hervor, wenn man für sin  $\alpha$  sin  $\varrho$  den Wert:  $\sin\alpha_0$  einsetzt, wo  $\alpha_0$  der (konstante) Glanzwinkel bei Reflexion erster Ordnung an der zur Schichtlinie II. Art zugehörigen Netzebene in der Zone der Drehachse wäre. Es wird:  $\sin\varphi_R=2\sin\varphi\sin\alpha\sin\varrho/\sin\varrho_R=\frac{2\sin\varphi\sin\alpha_0}{\sin\varrho_R}$ ; wenn man  $\sin\varphi=\sqrt{1-\sin^2\alpha/\sin^2\varrho}$  und  $\sin\varrho_R=\sqrt{1-4\sin^2\alpha\cos^2\varrho}$  nach S. 196 oben einsetzt und den Bruch unter der Wurzel nach steigenden Potenzen von cotg  $^2\varrho$  entwickelt, ergibt sich in erster Näherung:  $\sin\varphi_R=\sin2\alpha_0\sqrt{1-2\cot^2\varrho}$  tg $^2\alpha_0$ , mithin  $\varphi_R\sim2\alpha_0$ . Die Differenz zwischen  $\varphi_R$  und  $2\alpha_0$  wächst mit zunehmenden  $\alpha_0$  und abnehmendem  $\varrho$ -Winkel, ist also für die Punkte in der Nähe der z'-Achse am größten (vgl. Fig. 34 und 42 linke Hälfte).

Vorteil ist es natürlich, wenn die feste und bewegte Aufnahme gleichzeitig hergestellt werden, da hierbei nicht nur eine Ersparnis an Belichtungszeit erzielt wird, sondern auch Ungleichmäßigkeiten beim Betrieb der Röhre weniger störend.

## a) Kombination von feststehendem und parallel zur z'-Achse verschobenem Film.

Im Falle zweier Filmstreifen gelten die allgemeinen Formeln von S. 204 u. 219  $\mathbf{x'}_{\mathrm{f}}$  =

$$=\frac{2\,\pi\,R}{360^{\circ}}\phi_{R},\;\mathbf{z'}_{f}\!=\!R(\cot\!g\,\varrho_{s}\!+\!\cot\!g\,\varrho_{R})\;\text{für den festen};\;\mathbf{x'}_{b}\!=\!\mathbf{x'}_{f},\;\mathbf{z'}_{b}\!=\!\mathbf{z'}_{f}\!+\!\frac{2\pi\,\mathbf{z}_{360^{\circ}}}{360^{\circ}}\!\cdot\!\psi$$

für den zur Drehachse parallelverschobenen photographischen Film. Der Vergleich zusammengehöriger Interferenzen auf beiden Filmen, wird (abgesehen von den Intensitäten) dadurch sehr erleichtert, daß bei gleichem Filmradius die Abszissenwerte (x') und damit in gewissem Maße auch die Schichtlinien II. Art erhalten bleiben. Man zieht von jeder  $z'_b$ -Ordinate auf dem parallelverschobenen Film den (ev. im Verhältnis  $R_f/R_b$  veränderten) entsprechenden Wert von  $z'_f$  des festen Films ab und erhält  $\psi$  aus der Differenz  $(z'_b-z'_f)$  360°  $2\,\pi\,z_{360^0}$ . Da der zugehörige  $\varphi\text{-Wert}$  nach der Formel:

 $\sin \varphi = \sin \varphi_{\rm R} \sin \varrho_{\rm R} / \sin^2 \varrho_{\rm R} + \sin^2 \varrho_{\rm S} - 2 \sin \varrho_{\rm R} \overline{\sin \varrho_{\rm S}} \cos \varphi_{\rm R}$  aus  $\varrho_{\rm R}$  und  $\varphi_{\rm R}$  der festen Aufnahme berechnet werden kann, läßt sich der Ausgangsmeridianwinkel  $\varphi_{\rm 0}$  für jede Netzebene unabhängig bestimmen 1).

Für die Kombination von feststehender und parallel zur Achse bewegter photographischer Platte (wo an Stelle der letzteren auch ein ebener Filmstreifen treten kann) gelten ähnliche Formeln (vgl. S. 198 und S. 209).

#### β) Kombination von feststehender und parallel zur x'-Achse verschobener photographischer Platte.

Diese Kombination (vgl. S. 221) eignet sich besonders zur Analyse der Schichtlinien II. Art, die annähernd den Geraden  $\varphi_R =$  konst. entsprechen. Es ist:

Aus  $x'_b - x'_f = R_1 \psi$ , ergibt sich  $\psi$  für entsprechende Interferenzen mit gleichem  $\varphi_R$ <sup>2</sup>).

4. Messung von  $\nearrow \psi$  bzw.  $\nearrow \varphi_0$  mit Hilfe der Kombination von fester und mit dem Kristall mitgedrehter photographischer Platte (bzw. Film). Dieses Verfahren ist mit Hilfe des vom Verfasser konstruierten Röntgengoniometers experimentell leicht ausführbar (vgl. S. 146 ff.). Durch Vergleich der Koordinaten zusammengehöriger Interferenzpunkte auf der festen und mitgedrehten photographischen Platte:

<sup>1)</sup> Es ist:  $2 \sin \alpha \sin \varrho = \gamma \sin^2 \varrho_R + \sin^2 \varrho_S - 2 \sin \varrho_R \sin \varrho_S \cos \varphi_R$  (vgl. S. 195).

<sup>2)</sup> Bezüglich weiterer Einzelheiten wird auf eine spätere Publikation verwiesen.

 $\mathbf{x'}_f = R \operatorname{tg} \varphi_R, \ \mathbf{z'}_f = R (\operatorname{cotg} \varrho_s + \operatorname{cotg} \varrho_R) / \cos \varphi_R; \ \mathbf{x'}_b = R \operatorname{tg} (\varphi_R - \psi), \ \mathbf{z'}_b = \mathbf{z'}_f;$ bzw. auf dem festen und bewegten photographischen Film:

z'<sub>f</sub> = 
$$\frac{2\pi R}{360^{0}} \varphi_{R}$$
, z'<sub>f</sub> =  $R(\cos \varrho_{s} + \cos \varrho_{R})$ ; x'<sub>b</sub> =  $\frac{2\pi R}{360^{0}} (\varphi_{R} - \psi)$ , z'<sub>b</sub> = z'<sub>f</sub>; läßt sich der Wert von  $\psi$  für jeden Interferenzpunkt direkt ermitteln.

Die Erkennung zusammengehöriger Interferenzen wird dadurch erleichtert, daß die Lage der Schichtlinien I. Art ungeändert bleibt. Nachteilig ist, daß für den Vergleich nur Netzebenen mit  $90^{\circ} > \varrho > 45^{\circ}$  in Frage kommen, da praktisch aus oben angegebenen Gründen (S. 212) nur die eine Plattenhälfte benutzt wird. Ferner muß bei Verwendung von photographischen Platten der Drehwinkel beschränkt bleiben, damit die Abstände der bewegten und festen photographischen Platte nicht zu verschieden werden, wodurch der Vergleich entsprechender Punkte zu sehr erschwert würde. Der Gebrauch von Filmen ist vorzuziehen, da hierbei die Schichtlinien gerade werden und eine Beschränkung des Drehwinkels nicht nötig ist. Wie sich die Verhältnisse im konkreten Fall gestalten, ist an der Fig. 42 zu erkennen, die eine Adularaufnahme mit feststehendem und mitgedrehten photographischen Film bei Drehung um die b-Achse schematisch wiedergibt.

#### 4. Indizesbestimmung.

Die Bestimmung der Indizes der Interferenzpunkte  $(h_1h_2h_3)$ , bzw. der reflektierenden Netzebenen  $(h\,k\,l)$ , aus der Lage der Interferenzen im Drehkristallphotogramm $^1$ ) ist bei einfachen Drehkristallphotogrammen nicht zwangläufig durchführbar, da hierbei von den drei Parametern  $(\alpha,\varrho,\varphi_0)$ , die zur eindeutigen Festlegung der Netzebene im Diskontinuum nötig sind, nur zwei  $(\alpha,\varrho)$  unabhängig beobachtet werden können. Unter gewissen einschränkenden Voraussetzungen ist es aber erfahrungsgemäß möglich, auch aus einfachen Drehkristallphotogrammen die Indizes mit genügender Sicherheit zu bestimmen, was natürlich den (nicht zu unterschätzenden) Vorteil der einfachen Auswertung bietet. Andernfalls müssen die röntgengoniometrischen Methoden benutzt werden, bei welchen der dritte unabhängige Parameter  $(\varphi_0)$  experimentell bestimmt wird.

Die Indizesbestimmung kann in beiden Fällen sowohl rechnerisch als auch graphisch oder nach einem kombinierten Verfahren erfolgen. Bei der rechnerischen Bestimmung benutzt man zweckmäßig die quadratische Form der Gitterebenen (vgl. S. 162, 165) in Verbindung mit der Konstanz der Indizes auf den Schichtlinien I. und II. Art, bei der graphischen Bestimmung die Abbildungen des Drehkristallphotogrammes auf die Ebenen des reziproken Gitters.

Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Kantenlängen und Winkel eines (primitiven) Elementarkörpers, sowie das reziproke Gitter (bzw. seine Projektionen) d. h. die Koeffizienten k<sub>11</sub>, k<sub>22</sub>, k<sub>33</sub>, k<sub>12</sub>, k<sub>23</sub>, k<sub>31</sub> der quadratischen Form bekannt sind (vgl. S. 242).

<sup>1)</sup> Wertvolle Beiträge zur Indizesbestimmung aus Drehkristallphotogrammen haben u. a. M. Polanyi (39), H. Mark und K. Weissenberg (55, 61), P. P. Ewald (11) geliefert. (Vgl. auch die Kombination von Laue- und Drehkristallmethode des Verf. 15 a und 8, 133/34.)

Als Beispiel sei die Indizesbestimmung bei einer Drehkristallaufnahme von Anhydrit um die Achse [001] nach W. Basche und H. Mark (113) angeführt: Drehkristallphotogramm von Anhydrit um [001]:  $\lambda = 1.936$  Å, 2r = 5.72 cm.

α¹) gem.	α ber.	sinα gem.	$\sin \alpha$ ber.	Indizes	Δα gember.						
O. Schichtlinie,											
16° 36′ 18 06 19 45 25 00 31 08 34 07 38 24 39 07 39 58 49 18 43 09 49 54 56 18 57 00	18     06     18     11       19     45     20     00       25     00     24     42       31     08     31     24       34     07     33     47       38     24     38     36       39     07     39     30       39     58     39     43       49     18     48     41       43     09     43     05       49     54     49     14       56     18     56     37		0,288 0,312 0,342 0,418 0,521 0,556 0,624 0,636 0,639 0,751 0,683 0,763 0,835	020 200 210 220 230 040 400 240 410 430 420 250 060 440	$\begin{array}{c} -08' \\ -05 \\ -15 \\ +18 \\ -16 \\ +20 \\ -12 \\ -23 \\ +09 \\ +37 \\ +04 \\ +10 \\ -25 \\ +17 \\ \end{array}$						
63 38	63 00	0,896	0,891	260	+38						
44.07.		1. Schiel 0,249									
14° 35′ 20 15 28 06 30 24 34 24 36 10 39 12 47 34 47 49 54 06 57 40 58 32 59 53	20     15     20     22       28     06     27     50       30     24     30     32       34     24     34     12       36     10     36     27       39     12     39     57       47     34     46     33       47     49     47     44       54     06     53     31       57     40     57     09       58     32     58     13		0,251 0,348 0,467 0,508 0,562 0,594 0,642 0,726 0,740 0,804 0,850 0,860 htlinie.	111 121 131 311 321 141 331 151 341 511 521 351	$\begin{array}{c} -08' \\ -07 \\ +16 \\ -08 \\ +12 \\ -17 \\ -45 \\ +61 \\ +05 \\ +35 \\ +31 \\ +19 \\ +34 \\ \end{array}$						
230 01'	230 094	0,391	0,393	022	<b>—</b> 08'						
24 16 26 10 30 28 36 10 38 32 44 02 44 35 47 49	23 20 26 07 30 08 36 14 38 28 43 05 44 07 44 11 47 34	0,441 0,441 0,507 0,590 0,623 0,695 0,702 0,702 0,741	0,412 0,440 0,502 0,591 0,622 0,683 0,696 0,697 0,738	202 212 222 232 042 402 242 412 422	$ \begin{array}{r} -04 \\ +03 \\ +20 \\ -04 \\ +04 \\ +57 \\ +28 \\ +24 \\ +15 \\ \end{array} $						

Die mittleren Fehler der Einzelmessung betragen auf den einzelnen Schichtlinien bzw. ca. 20', 28' und 23', was in Anbetracht des erfahrungsgemäß bevorzugten Auftretens niedriger Indizes im Drehkristallphotogramm gerade noch ausreichend ist. Der große Vorteil des Drehkristallphotogrammes (zweidimensionales Interferenzmuster), gegenüber dem Debye-Scherrer-Photogramm (eindimensionales Interferenzmuster) tritt auch bei diesem Beispiel klar zutage: Im Pulverphotogramm würden innerhalb der Fehlergrenze von 23' jeweils die Interferenzen (210)—(121), (220)—(202), (040)—(321), (141)—(232), (407)—(042); (410)—(331), (341)—(422), (420)—(402), (440)—(521), die im Drehkristallphotogramm auf getrennten Schichtlinien liegen, zusammenfallen und für die Raumgruppendiskussion ausscheiden.

 $<sup>^{1})</sup>$  In der im Original angegebenen Tabelle entsprechen die angegebenen beobachteten  $\alpha\textsc{-}Winkelwerte}$ z. T. nicht genau den zugehörigen sin-Werten, weshalb in der obigen Tabelle kleine Korrekturen an den  $\alpha\textsc{-}Werten$  angebracht wurden.

### a) Bestimmung der Indizes aus einfachen Drehkristallphotogrammen.

#### a) Rechnerische Indizesbestimmung.

Die Benutzung der Schichtlinien I. Art ist in den Fällen möglich, wo die Drehung um eine Zonenachse [uvw] geschieht. Alle Interferenzen auf der s-ten Schichtlinie genügen hierbei der Indizesbedingung: s = hu + kv + lw, (s Ordnungszahl der Schichtlinie). Am zweckmäßigsten wird eine Tabelle aufgestellt, in der alle innerhalb eines gewissen Bereichs (vgl. S. 157) möglichen Indizeskombinationen  $(h_1, h_2, h_3)$  bzw. h, k, l), die sich durch Auflösung der diophantischen Gleichungen:  $hu + kv + lw = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$  für die einzelnen Schichtlinien ergeben, nach der Größe ihrer zugehörigen quadratischen Form bzw. ihrer sin  $\alpha$ -Werte geordnet werden. Durch Vergleich mit den aus der Beobachtung erschlossenen Werten der quadratischen Form (bzw. den sin  $\alpha$ -Werten), wird es meist gelingen die Indizes der beobachteten Interferenzen genügend sicher zu ermitteln (vgl. die Tabelle S. 251).

Falls die Drehung um eine Netzebenennormale erfolgt, können auch die Schichtlinien II. Art mit Vorteil zur Indizesbestimmung benutzt werden. Wird durch eine passende Transformation die Netzebenennormale in Richtung der Drehachse zur (001)-Richtung gemacht, wobei die auf die ursprünglichen Achsen bezogenen Indizes (h k l) in die neuen Indizes (h'k'l') übergehen, so erfüllen die Interferenzpunkte auf den Schichtlinien II. Art die Indizesbedingung h'= konst. und k'= konst. gleichzeitig (vgl. S. 169). Man stellt ähnlich wie vorher eine Tabelle her, in welcher die Indizes h'k'l' auf je einer Schichtlinie II. Art nach steigenden Werten von l' geordnet sind und vergleicht die für diese Indizes berechneten quadratischen Formen bzw. die  $\alpha$ - und  $\varrho$ -Werte mit den beobachteten Werten.

In dem Falle, wo die Drehachse zugleich Zonenachse und Netzebenennormale ist, treten Schichtlinien I. und II. Art auf und bilden im Indizesfeld ein rechtwinkliges System von Parallelscharen (vgl. Fig. 54 S. 239). Die Auswertung wird dadurch bedeutend vereinfacht, da die Indizes (hkl) aus den Schnittpunkten entsprechender Schichtlinien jetzt von vornherein bekannt und nur durch Berechnung der quadratischen Form zu prüfen sind.

#### β) Graphische Indizesbestimmung.

Man konstruiert das Indizesfeld für alle innerhalb bestimmter Grenzen (maximaler Drehwinkel, Wellenlänge vgl. S. 157) möglichen Interferenzen und bringt das aus dem Drehkristallphotogramm abgeleitete Indizesfeld damit zur Deckung, wie in Fig. 57 angedeutet ist. Durch Vergleich aufeinanderfallender Punkte unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen werden die Indizes unmittelbar abgelesen. Zugleich erkennt man schon an der Lage der Schichtlinien II. Art im Indizesfeld, an welchen Stellen die Interferenzen verschiedenartiger Netzebenen zusammenfallen und vermag so die für die Raumgruppenbestimmung besonders wichtigen Indizes eindeutig auszuwählen (E. Schiebold 60, vgl. S. 255 sowie S. 132) 1).

Die graphische Indizesbestimmung hat zwar gegenüber der Rechnung den Nachteil, daß die Abweichungen zahlenmäßig nicht ohne weiteres festzustellen sind (vgl. o.) und daß die Zeichenarbeit in schwierigeren Fällen, besonders bei voller Drehung um 360° manchmal viel Zeit in Anspruch nimmt, sie liefert aber dafür eine vollständige Übersicht aller möglichen Interferenzen und eine Beurteilung des Einflusses der verschiedenen teilweise rechnerisch schwer erfaßbaren Fehlerquellen auf die Sicherheit der Indizesbestimmung. Man sollte daher die graphische Indizesbestimmung immer vorziehen oder wenigstens die Rechnung weitgehend durch graphische Methoden kontrollieren.

Bezüglich der erreichbaren Genauigkeit ist freilich die graphische Methode im allgemeinen der rechnerischen unterlegen, doch ist hier zu bedenken, daß die experimentelle Fehlergrenze von etwa 1  $^0$ / $_0$  keine volle Ausnutzung der Schärfe der Rechnung erlaubt.

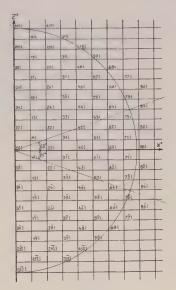


Fig. 57.

Projektion des reziproken Gitters von Anhydrit auf die Ebene (001)<sub>0</sub>. Der Ausschnitt gibt die möglichen Interferenzen bei Drehung um c und einem Drehwinkel von  $40^{\circ}$  an. Der Index 1 läuft von  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3...$ , der Kreis gibt den größten Glanzwinkel  $\alpha_{\rm max}$  an.

## b) Indizesbestimmung mit Hilfe von röntgengoniometrischen Aufnahmen.

Die Indizesbestimmung mit Hilfe von röntgengoniometrischen Aufnahmen hat den großen Vorteil, daß durch die Kenntnis eines dritten unabhängig gemessenen Parameters ( $\varphi_0$ ) die Lage der Netzebenen am Achsenkreuz eindeutig festgestellt wird (vgl. S. 246). Zwecks rechnerischer Indizesbestimmung legt man am einfachsten durch den Pol der Drehachse und den Pol eines wichtigen Interferenzpunktes auf dem Äquator einen Anfangsmeridian ( $\Phi_0 = 0$ ) fest und bestimmt (aus den  $\varphi_0$ -Werten) die Meridianwinkel ( $\Phi$ ) der übrigen beobachteten Netzebenennormalen, sowie die zugehörigen  $\varrho$ - und  $\alpha$ -Werte. Auf  $\not = \varrho$  und  $\not = \varphi$  können dann unmittelbar die Formeln zur Indizesberechnung

<sup>1)</sup> Auch die Abbildung des Schichtliniendiagrammes auf die Ebene senkrecht zur Drehachse (vgl. S. 239), bei welcher die Schichtlinien I. und II. Art als Kreise abgebildet werden, läßt sich zur Indizesbestimmung benutzen (H. MARK und K. Weissenberg 61).

aus Polardistanz und Azimut verwendet werden, welche für die Auswertung der Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer gelten (vgl. z. B. V. Goldschmidt 114). Auch auf graphischem Wege lassen sich die Indizes in diesem Falle mit Hilfe der üblichen kristallographischen Projektionsmethoden leicht bestimmen.

Man findet zunächst das Indizesverhältnis h:k:l; die absoluten Werte von (h k l) werden erhalten, wenn (h k l) in die quadratische Form eingesetzt und durch Vergleich des so berechneten mit dem gemessenen Glanzwinkel die Ordnungszahlen der Interferenzen (Laub'sche Zahlen:  $h_1 = n h$ ,  $h_2 = n k$ ,  $h_3 = n l$ ) bestimmt werden. Besonders einfach wird die graphische Indizesbestimmung für die Netzebenen in der Zone der Drehachse bei Benutzung des Weissenberg'schen (Böhm'schen) Röntgengoniometers, wenn man nach den Angaben von S. 239 die Projektion des Schichtlinienphotogrammes auf die zur Drehachse senkrechte Ebene konstruiert (vgl. Fig. 55). In diesem Fall sind die Indizes als die Schnittpunkte der beiden Parallelscharen von Geraden h = konst. und k = konst. des reziproken Gitters unmittelbar abzulesen. In ähnlicher Weise kann man auch bei den anderweitigen röntgengoniometrischen Methoden verfahren.

#### c) Sicherheit der Indizesbestimmung aus den Drehkristallphotogrammen.

Eine strenge Festlegung der Indizes der Interferenzen ist nur bei Kenntnis aller drei unabhängigen Parameter  $(\alpha, \rho, \varphi_0)$  eines Interferenzpunktes möglich (vgl. oben). Im gewöhnlichen Drehkristallphotogramm fallen daher nicht nur die Reflexe von allen Netzebenen gleicher Art (a = konst.), die unter gleichem Winkel (o) zur Drehachse geneigt sind und sich nur durch ihre Stellung  $(\varphi_0)$  in der Ausgangslage unterscheiden, zusammen, vielmehr können auch andersartige Netzebenen mit gleichem oder nahezu gleichem a- und e-Winkel an dieselbe Stelle des Photogramms reflektieren, da der Ausgangsmeridianwinkel  $(\varphi_0)$  hierbei keine Rolle spielt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ungleichwertige Reflexionen aufeinanderfallen, ist natürlich um so größer, je größer der maximale Drehwinkel des Kristalles bei der Aufnahme gewählt wird, weil dadurch immer mehr Netzebenen in die Reflexionslage kommen. Die ungünstigste Prognose für die Eindeutigkeit der Indizesbestimmung muß daher für solche Photogramme gestellt werden, die um 360° gedreht werden, da dann die maximale Zahl der Reflexionen eintritt. Zwar kann hierbei durch Verwendung von Präzisionsapparaturen, die noch sehr kleine Glanzwinkel- und Neigungswinkeldifferenzen auflösen, die Sicherheit der Bestimmung erhöht werden, doch ist diesem Verfahren schon dadurch eine Grenze gesetzt, daß die wenigsten (in der Natur vorkommenden) Kristalle genügend einwandfrei aufgebaut sind, um spektroskopisch scharfe Interferenzen zu liefern.

Es ist deshalb zur Erhöhung der Sicherheit der Indizesbestimmung sehr zu empfehlen, das Kristallpräparat (für diesen Zweck) nur um kleine Winkelbeträge zu drehen, die gerade so groß gewählt werden, daß eine bestimmte Schar von Netzebenen (deren Bildpunkte im reziproken Gitter sämtlich in der gleichen Meridianebene liegen, bzw. die einer bestimmten Kristallzone angehören) in die Reflexionslage kommt, während Reflexionen an anderen Ebenen mit Sicherheit ausgeschlossen sind. Durch passende Wahl der Ausgangsstellung des Kristalles können beliebige Ausschnitte des reziproken Gitters und damit solche Scharen von Netzebenen untersucht werden, die für die Translationsund Raumgruppenbestimmung von besonderer Wichtigkeit sind 1).

Dieses "Schwenkverfahren" (E. Schiebold, vgl. S. 131) hat außer der Erleichterung der eindeutigen Indizesbestimmung den Vorteil, daß die Expositionszeit auf wenige Interferenzen verteilt wird. Dadurch können auch noch sehr schwache Reflexe auf der Platte erscheinen, die manchmal für die Raumgruppenbestimmung von entscheidender Bedeutung sind (vgl. S. 260). Im übrigen sollte man es sich zur Regel machen, nur diejenigen Interferenzen bei der Entscheidung über eine Raumgruppe heranzuziehen, die mindestens auf zwei Drehkristallphotogrammen auf verschiedenen Schichtlinien beobachtet und als eindeutig erkannt werden (vgl. H. Mark). (Über die Beeinflussung der Intensität durch die verschiedene Neigung der Netzebenen zur Drehachse vgl. S. 185.)

#### B. Spezielle Anwendungen.

- 1. Bestimmung eines (primitiven) Elementarkörpers.
- a) Untersuchung von kristallographisch meßbaren Kristallen.

In diesem Falle ist es fast immer möglich, die Kantenlängen:  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  (und ev. auch die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  des (primitiven) Elementarkörpers) mittels einfacher Drehkristallphotogramme zu bestimmen, und zwar entweder direkt oder mit Hilfe des reziproken Gitters bzw. einer Kombination dieser beiden Methoden.

#### a) Direkte Bestimmung. (Achsen und Winkel des Raumgitters.)

Die Bestimmung der Kantenlängen des Elementarkörpers läßt sich auf die in Abschnitt IV A 2 behandelte Grundaufgabe der Bestimmung von primitiven Translationen von Gittergeraden zurückführen, indem die drei Kristallkanten bzw. Zonenachsen der Reihe nach

<sup>1)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß nach G. FRIEDEL (115) die Reflexe, welche von Netzebenen der zur Drehachse normalen Zone herrühren, gerade diejenigen sind, deren Intensitäten nicht oder nur in sehr geringem Maße von der schiefen Lage der Netzebenen zur Schliffoberfläche und der dadurch entstehenden Absorption verfälscht sind, von der die anderen Reflexe stark betroffen werden (vgl. auch Anm. 1 S. 190).

parallel zur Drehachse einjustiert werden. Auf diese Weise werden die Parameter  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  etwa auf  $1-3\,^0/_0$  genau erhalten (vgl. S.  $244\gamma$ ). Eine Kontrolle wird bei Kenntnis des kristallographischen A.-V. dadurch ermöglicht, daß a:b:c (krist.) =  $ma_0:nb_0:pc_0$  (feinbaul.) ist, wo m, n, p rationale Zahlen sind.

Die Bestimmung der Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  der Achsen des Elementarkörpers, soweit sie nicht durch die Symmetrieverhältnisse bereits festgelegt sind, wird beim Fehlen kristallographischer Daten am besten mit Hilfe der Koeffizienten  $k_{12}$ ,  $k_{23}$ ,  $k_{31}$  der quadratischen Form vor-

genommen (vgl. S. 162).

#### β) Indirekte Bestimmung. (Achsen und Winkel des reziproken Gitters.)

Man ermittelt aus Drehkristalldiagrammen von natürlichen bzw. künstlich angeschliffenen Kristallflächen oder kristallographisch orientierten Schliffen die Netzebenenabstände  $d_{100}$ ,  $d_{010}$ ,  $d_{001}$  der Fundamentalflächen (100), (010), (001) ev. mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen (vgl. S. 237 u. 245). Die Ordnungen der Hauptspektren lassen sich aus den Abständen der Schichtlinien II. Art unmittelbar festlegen, wenn der Drehwinkel so beschränkt wird, daß außer den Hauptspektren möglichst nur die Netzebenen der dem Primärstrahl in der Ausgangsstellung entsprechenden Zone (Hauptzone vgl. S. 255 oben) zur Reflexion kommen.

Die reziproken Werte von  $d_{100}$ ,  $d_{010}$ ,  $d_{001}$  sind die primitiven Kantenlängen der drei Vektoren  $a_0$ ',  $b_0$ ',  $c_0$ ' des zu dem Achsensystem  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  zugehörigen reziproken Gitters (vgl. S. 155). In der vom Verfasser angegebenen Normierung ist:

 $a_0'' = R_0 \sin \alpha_{100}, \ b_0'' = R_0 \sin \alpha_{010}, \ c_0'' = R_0 \sin \alpha_{001}.$ 

Die Winkel  $(\alpha', \beta', \gamma')$  der reziproken Achsen  $(a_0', b_0' c_0')$  sind die Normalenwinkel der Achsenebenen des Raumgitters und können daher in den meisten Fällen mit Hilfe von goniometrischen Messungen bestimmt werden. Andernfalls muß eines der oben angeführten röntgengoniometrischen Verfahren benutzt werden. Dabei werden die graphischen Projektionsmethoden des Abschnitts IV A 1 in den meisten Fällen gute Dienste leisten.

Aus dem reziproken Gitter läßt sich nunmehr (mit Hilfe der auf S. 166/67 angegebenen Formeln) das zugehörige Translationsgitter bis auf eine Inversion am Nullpunkt ermitteln.

#### γ) Kontrolle des (primitiven) Elementarkörpers mittels der quadratischen Form der Gitterebenen.

Man erhält eine sehr wertvolle Kontrolle der Fundamentalgrößen des Raumgitters, indem man aus den Drehkristallphotogrammen möglichst viele Netzebenenabstände bzw. sin  $\alpha\textsc{-}$ Werte bestimmt und nach Ermittlung der Netzebenenindizes (hkl) unter Berücksichtigung der Ordnungszahlen die quadratischen Formen:  $\sin^2\alpha_{h_1h_2h_3}\!=\!k_{11}\,h_1^2\!+\!k_{22}\,h_2^2\!+\!k_{33}\,h_3^2\!+\!2k_{23}\,h_2\,h_3^2\!+\!2k_{31}\,h_3\,h_1^2\!+\!2k_{12}\,h_1^2\,h_2^2$  berechnet, deren Koeffi-

zienten mit den Achsen und Winkeln des reziproken Gitters identisch sind. (Über den Zusammenhang mit den Raumgitterachsen und Winkeln s. S. 162<sup>1</sup>).)

#### b) Untersuchung von makroskopisch ungenügend ausgebildeten Kristallen bzw. von Kristallbruchstücken.

Bei ungünstiger Kristallausbildung, die nur teilweise eine kristallographische Orientierung des Objekts gestattet, ist die Bestimmung eines (primitiven) Elementarparallelepipeds mit Hilfe einfacher Drehkristallphotogramme erheblich erschwert, im Gegensatz zu den röntgengoniometrischen Methoden (vgl. S. 268).

- a) Bei extrem tafeliger Ausbildung der Kristalle gelangt man mit einfachen Aufnahmen noch zum Ziele, wenn man das Präparat zunächst um zwei Zonenachsen in der Tafelebene, sodann um die Normale zur Tafelebene dreht, die abgesehen vom triklinen Kristallsystem, erfahrungsgemäß stets zugleich eine Zonenachse ist. In Verbindung mit Aufnahmen im durchfallenden Licht (vgl. S. 134) wird es wohl stets möglich sein, auch die Netzebenenabstände der Fundamentalflächen zu vermessen oder indirekt abzuleiten.
- β) Bei extrem nadeligen Habitus (Kristallnadeln, Fasern, drahtförmige Metallkristalle) lassen sich die zur Hauptwachstumsrichtung senkrechten Zonenachsen meist nur ungenau in die Drehachse einjustieren. Durch Herstellung von "schiefen" Photogrammen (vgl. S. 132, 244) wird es meist gelingen, genügend Material zur Bestimmung des Elementarkörpers zu sammeln. Geeigneter erweist sich aber hier das Weissenberg-Böhm'sche Verfahren: durch Ausblenden die Netzebenen in der Zone der Hauptwachstumsrichtung zu isolieren und mit Hilfe der Filmverschiebung (vgl. S. 218) zu analysieren, wodurch direkt das Netz des reziproken Gitters in der zur Nadelachse senkrechten Ebene erhalten wird (vgl. S. 240).
- 7) Sind bei einem Kristallkörper infolge des vollständigen Fehlens kristallographischer Begrenzungen keinerlei kristallographische Orientierungsdaten, auch selbst nicht aus optischen Untersuchungen und aus dem Verhalten beim Ätzen gewinnbar, so bieten die röntgengoniometrischen Verfahren allein Gewähr für eine eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur. Es empfiehlt sich in solchen Fällen das Präparat zunächst auf dem Röntgengoniometer mit dem Leuchtschirm auf intensive Reflexionen hin zu untersuchen, meist werden auf diese Weise eine oder mehrere wichtige Zonen aufgefunden, die sich für die Aufnahme von Drehkristallphotogrammen eignen (vgl. auch H. Mark 100)<sup>2</sup>).

#### 2. Bestimmung der Translationsgruppe.

Das Einfügen neuer Gitterpunkte in das ursprüngliche Translationsgitter entsprechend den 14 möglichen Translationsgruppen (Bra-

<sup>1)</sup> Falls eine sehr große Zahl von Interferenzen beobachtet wurde, ist es möglich, die Kantenlängen und Winkel eines Elementarkörpers aus der quadratischen Form allein nach einer beim Debye-Scherrer-Verfahren üblichen Methode zu ermitteln (vgl. 22), wobei die einzelnen Schichtlinien I. Art jeweils einem Debye-Scherrer-Diagramm entsprechen, in welchen ein Index (der auf die Drehachse bezügliche) konstant und von vornherein gegeben ist.

<sup>2)</sup> Über die Röntgengoniometrierung mit Hilfe des Bragg'schen Verfahrens, speziell Aufsuchen von Zonen am Kristallpräparat s. S. 150.

vaisgittern) hat im zugehörigen reziproken Gitter das Ausfallen von Gitterpunkten entsprechend der Gewichtsfunktion G bzw.  $\overline{G}$  (vgl. S. 163) zur Folge. Die Ebenen und Geraden des reziproken Gitters, die nur durch solche Gitterpunkte mit dem Gewicht Null gehen, fallen aus, und die zugehörigen Schichtlinien I. bzw. II. Art fehlen im Drehkristallphotogramm, wenn um die zur Ebenenschar senkrechte Zonenachse bzw. um die zur Geradenschar parallele Netzebenennormale gedreht wird (vgl. die Tabelle S. 261).

#### a) Benutzung der Schichtlinien I. Art.

Wenn man das Fehlen von möglichen Schichtlinien I. Art im Drehkristallphotogramm als Kriterium zur Bestimmung der Translationsgruppe benutzen will, ist es nötig, außer den Grundparametern noch weitere Parameter in Richtung der Flächendiagonalen und der Raumdiagonalen des Elementarkörpers zu vermessen. Aus der folgenden Tabelle 1) ist ersichtlich, welche Identitätsperioden zur eindeutigen Festlegung der Translationsgruppe in den einzelnen Kristallsystemen mindestens erforderlich sind:

Kristallsystem	Für die Kenntnis des Ele- mentarkörpers notwendige Identitätsperioden	Für die Bestimmung der Translationsgruppe nötige Identitätsperioden		
Triklin Monoklin  Rhombisch  Trigonal: rhomboedr. Indiz. Tetragonal Hexagonal Trigonal Indizes <sup>2</sup> ).  Kubisch	[100], [010], [001] [100], [010], [001] [100], [010], [001] [100], [001] [210], [0001] [100], [0001]	[100], [010], [001] [100], [010], [001] [110], [011], [011] [100], [010], [001] [110], [101], [011], [111] [100], [110], [111] [100], [001], [110], [101], [111] [2110], [0001], [1010], [1101] [100], [110], [111]		

#### b) Benutzung der Schichtlinien II. Art.

Die Translationsgruppe kann aus den Drehkristallphotogrammen auch mit Hilfe der Schichtlinien II. Art bestimmt werden, was in allen den Fällen von Vorteil ist, wo sich die nach obiger Tabelle benötigten Zonenachsen nicht oder nur sehr ungenau in die Drehachse einstellen lassen.

Dies sei an einem Beispiel näher erläutert: Im rhombischen Kristallsystem sind zur Bestimmung der Translationsgruppe neben den Drehkristallphotogrammen um

Vgl. auch H. Mark (100). Die dort angegebene Tabelle ist jedoch fehlerhaft.
 Viergliedrige Zonensymbole in der Bezeichnung nach Weber.

die Richtungen [100], [010], [001] noch weitere um [110], [101], [011] und [111] nötig, wenn das Ausfallen von Schichtlinien I. Art als Kriterium gewählt wird (vgl. S. 258). Man kann dies umgehen durch Schwenkaufnahmen mit einem Winkel von etwa 30—40° um die Achsenrichtungen: [100], [010] und [001] und mit Wahl einer Prismenfläche als Ausgangsfläche. (Bei genügend großem Drehwinkel kann man auch von den Pinakoiden ausgehen, was sich besonders beim Vorliegen von orientierten Schliffen als praktisch erweist.) Nachdem die beiden Kennziffern der Schichtlinien II. Art, deren Auftreten im Photogramm an sich möglich ist, festgestellt sind, ist beim Vergleich mit dem Photogramm bzw. Indizesfeld ihr Vorhandensein bzw. Fehlen sofort ersichtlich 1).

Beim Vorliegen der Translationsgruppe ( $\Gamma_0$ ) würde kein Ausfallen von Schichtlinien mit zwei von Null verschiedenen Indizes eintreten, dagegen verlangt die Translationsgruppe  $(\Gamma_0{}')$  auf einem der Drehphotogramme um die drei Achsenrichtungen je nach der Lage des flächenzentrierten Pinakoids das Fortfallen aller Schichtlinien II. Art, deren beide Kennziffern gemischt sind. Die Translationsgruppe ( $\Gamma_0^{(*)}$ ) verlangt dieses Verschwinden auf allen drei Photogrammen, während beim Vorliegen von  $(\Gamma_0^{(i)})$  für derartige Schichtlinien nur ein teilweises Ausfallen eintritt, indem alle Interferenzpunkte mit geradem dritten Index verschwinden (h + k + l = ung.). Demgemäß folgt aus der Tabelle S. 261 (in Verbindung mit der Projektion des reziproken Gitters auf die Ebene senkrecht zur Drehachse), daß für Anhydrit die Translationsgruppe  $\Gamma_0$ ' zutrifft, da in den Photogrammen a)—e) alle Schichtlinien II. Art mit gemischten Indizes h und 1 fehlen, so z. B. 1k0, 3k0, 5k0, 4k1, 6k1; 1k2, 2k3, 2k5 (k ist der auf die b-Achse bezügliche Index). In Übereinstimmung damit steht, daß in der Statistik der Interferenzen nur solche auftreten, für die die Indizessumme: h+1 gerade ist (vgl. Tabelle S. 261). Ferner werden die von den Translationsgruppen  $\Gamma_0$ " und  $\Gamma_0$ " geforderten Auslöschungen der Interferenzen mit lauter gemischten Indizes bzw. mit ungerader Indizesquersumme durch das Auftreten solcher Interferenzen im Photogramm widerlegt 1).

#### 3. Bestimmung der Raumgruppe.

Die Drehkristallmethode eignet sich ganz besonders zur Raumgruppenbestimmung, da man mit wenigen Aufnahmen bereits ein großes Beobachtungsmaterial erhält.

Die Kenntnis der Indizes der Interferenzpunkte im Drehkristallphotogramm stellt die Grundlage der Raumgruppenbestimmung dar. Letztere erfolgt mit Hilfe einer Statistik der in den Photogrammen beobachteten Interferenzen, welche nach der Lage der zugehörigen Netzebenen am Achsenkreuz geordnet werden.

Unter der Voraussetzung, daß in dem untersuchten Kristallfeinbau Atomschwerpunkte mit drei Freiheitsgraden ihrer Koordinaten bezüglich der Kanten des (primitiven) Elementarkörpers existieren, erfordert jede einem reellen Kristall zugeordnete Raumgruppe entsprechend ihren Symmetrieverhältnissen die Auslöschung bestimmter Gruppen von Interferenzen, mit deren Hilfe eine Auswahl der Raumgruppen getroffen werden kann (charakteristische Auslöschungen).

<sup>1</sup>) Diese Gesetzmäßigkeiten der Auslöschungen von Schichtlinien II. Art und ihre Benutzung zur Bestimmung der Translationsgruppe sind in den Untersuchungen im Leipziger Mineralogischen Institut ohne besonderen Hinweis bereits verwendet worden (z. B. 90).

Der dabei einzuschlagende Weg ist eine Auslese der Raumgruppen durch schrittweisen Ausschluß der nichtzutreffenden Gruppen. Die Bestimmung der Raumgruppe ist am einfachsten, wenn die Kristallklasse des zu untersuchenden Kristalles aus kristallographischen Beobachtungen bekannt ist, da dadurch bereits die Zahl der in Frage kommenden Raumgruppen stark eingeschränkt ist. Andernfalls müssen sämtliche dem vorliegenden Kristallsystem zugeordneten Raumgruppen diskutiert werden, wobei erfahrungsgemäß in den verschiedenen Kristallklassen mehrere Raumgruppen mit den Beobachtungsdaten verträglich sind und eine eindeutige Entscheidung oft nicht möglich ist (vgl. 100) <sup>1</sup>).

Aus der reduzierten Anzahl von Raumgruppen werden diejenigen als nicht zutreffend ausgeschieden, die das Verschwinden (Auslöschung) von Interferenzen verlangen, welche in den Röntgenphotogrammen beobachtet wurden (61). Man beginnt dabei mit denjenigen Raumgruppen, die die meisten Auslöschungen fordern und schreitet stufenweise bis zu denjenigen Gruppen fort, die keine Auslöschung verlangen, welche mit den Beobachtungen in Widerspruch stehen. Zwischen den übrigbleibenden Raumgruppen muß durch eine eingehende Diskussion der Intensitäten der Interferenzpunkte entschieden werden, wobei die Befunde der Drehkristallaufnahmen zweckmäßig durch ionometrische und spektroskopische Einzelbeobachtungen ergänzt werden. Ist die Zahl der beobachteten Interferenzen sehr groß, so wird es meist möglich sein, einem bestimmten Kristall eine bestimmte Raumgruppe mit großer Wahrscheinlichkeit zuzuweisen, in vielen Fällen stößt jedoch eine eindeutige Bestimmung heute noch auf erhebliche Schwierigkeiten.

Man kann bei der Diskussion mit Vorsicht auch die gesetzmäßigen Auslöschungen gewisser Gruppen von Interferenzen in den Photogrammen, die an sich nach ihrer geometrischen Lage möglich wären, als negativen Beweis für das Zutreffen der Raumgruppe benutzen. Es ist aber zu berücksichtigen, daß bei vielen konkreten Kristallgittern die aufbauenden Atome spezielle Lagen bezüglich der Symmetrieelemente des zugehörigen Raumsystems einnehmen, welche für sich gewisse systematische Auslöschungen von Interferenzen bedingen, die beim Vorhandensein von Atomen in allgemeiner Lage nicht erforderlich sind. Es besteht demnach bei der Sondierung der Raumgruppen auf Grund der in den Photogrammen fehlenden Interferenzen die große Gefahr durch Übersehen von sehr schwachen Interferenzen solche Auslöschungen als Raumgruppenkriterium anzusehen, die nur der Symmetrie der speziellen Punktlagen zuzuschreiben sind.

Nur wenn überhaupt keine Gesetzmäßigkeiten im Auftreten der Interferenzen zu erkennen sind, lassen sich alle Raumgruppen in der betreffenden Kristallklasse bis auf die erste mit der niedrigsten Symmetrie streng ausschließen.

<sup>1)</sup> In solchen Fällen kann man auch mit Hilfe von Laur-Diagrammen eine weitere Prüfung vornehmen, die 11 verschiedene Kristallklassen unterscheiden lassen.

Als Beispiel sei die Bestimmung der Raumgruppe des Anhydrits angeführt. Die in den Drehkristallphotogrammen nach F. Rinne, H. Hentschel und E. Schiebold (116) einerseits, nach W. Basche und H. Mark andererseits (113) auftretenden Interferenzen sind in folgender Tabelle nach der Stellung der zugehörigen Netzebenen am Achsenkreuz geordnet angegeben.

Pinakoide: 200, 400, 600, 020, 040, 060, 080, 002, 004, 006

Prismen (okl): 022, 024, 026, 042, 044, 062, 064, 082 103, 202, 404, 204, 206, 602, 3031), 402 Prismen (hol):

Prismen (hko): 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 410, 420, 430, 440, 610, 620

Bipyramiden (hkl): 111 1), 113 1), 121 1), 123, 131 1), 133, 135, 141 1), 143, 151 1), 153 1), 161 ¹), 163 ¹), 212 ¹), 214, 216, 222 ¹), 224, 232 ¹), 234, 242 ¹), 244,

254, 311 1), 313 1), 321 1), 331 1), 341 1), 351 1), 412, 422 1), 424,

511, 521, 531, 541, 612, 622, 632, 642, 652, 662.

Vorausgesetzt, daß der Anhydrit der rhombisch-bipyramidalen Klasse zugehört und daß die Translationsgruppe  $\Gamma_0$  ist (vgl. S. 259), so stehen die Raumgruppen Bh 17-Bh 22 zur Diskussion. Die Niggli'schen Kriterien transformiert auf das (010)zentrierte Gitter an Stelle des (001)-zentrierten fordern für diese Raumgruppen im einzelnen die in der folgenden Tabelle angegebenen Auslöschungen:

Charakteristische Auslöschungen von Interferenzen bei den Raumgruppen Bh17-Bh22 bei Zentrierung der (010)-Ebene des Elementarkörpers.

Raum- gruppe	Pinakoide				Bipyramiden		
	{h00}	{0k0}	{001}	{0k1}	{hOl}	{hk0}	{hkl}
Bh 17	h = ung.	k = ung.	l = ung.	k, l nicht beide gerade	h+1 unger.	h ungerade	h+1 unger.
3 h 15	h = ung.	k = ung.	l = ung.	k, l nicht beide gerade		h ungerade	27
3 h 19	h = ung.	Keine Aus- löschungen	l = ung.	l ungerade	h+l unger.	h ungerade	17
3 h 20	h = ung.	k = ung.	l = ung.	k, l nicht beide gerade	h+1 unger.	h, k nicht beide gerade	27
3 h 21	h = ung.	Keine Aus- löschungen	l = ung.	l ungerade	h, l nicht beide gerade	h ungerade	17
3 h 22	h = ung.	k = ung.	l=ung.			h, k nicht beide gerade	22

Beim Vergleich mit der Tabelle der beobachteten Interferenzen ergibt sich, daß die Raumgruppen:  $\mathfrak{B}_{h}^{22}$ ,  $\mathfrak{B}_{h}^{21}$ ,  $\mathfrak{B}_{h}^{20}$  und  $\mathfrak{B}_{h}^{18}$  auszuscheiden sind, und zwar  $\mathfrak{B}_{h}^{22}$ und  $\mathfrak{B}_{h}^{20}$ , weil in den Zonen {hol} und {hko},  $\mathfrak{B}_{h}^{21}$  und  $\mathfrak{B}_{h}^{18}$ , weil in der Zone {hol} ungerade Indizes beobachtet wurden. Es bleiben somit die Gruppen Bh 17 und Bh 19 übrig, zwischen welchen vermittels der Interferenzen an den Pinakoiden entschieden werden kann. Setzt man voraus, daß die nicht beobachteten Reflexionen ungerader Ordnung an (010) tatsächlich streng ausgelöscht sind, so würde nur die Raumgruppe B<sub>b</sub> 17 als diejenige gelten, bei welcher nicht nur die geforderten, sondern auch die experimentell beobachteten Auslöschungen erfüllt sind. Tatsächlich ist

<sup>1)</sup> sind die von H. MARK und W. BASCHE neu beobachteten Interferenzen.

auch  $\mathfrak{B}_h^{-17}$  bisher von allen Autoren als die Raumgruppe des Anhydrits angegeben worden (116, 113, 117). Will man jedoch ganz streng vorgehen und nur die beobachteten Interferenzen gelten lassen, so wäre zu zeigen, daß in der Raumgruppe  $\mathfrak{B}_h^{-19}$  keine Atomanordnung gefunden werden kann, deren Strukturfaktor die beobachteten Intensitätsverhältnisse richtig wiedergibt; dazu ist aber eine eingehende Diskussion der Interferenzen nötig, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann.

# 4. Bestimmung von Schwerpunktslagen der Atome in der Elementarzelle.

#### a) Allgemeines.

Der letzte Schritt der Kristallstrukturbestimmung ist die experimentelle Festlegung der Atomschwerpunktslagen (Koordinaten der strukturell unabhängigen Beugungszentren:  $x/a_0$ ,  $y/b_0$ ,  $z/c_0$ ) mit Bezug auf die Achsen des (primitiven) Elementarkörpers  $(a_0, b_0, c_0)$ . Im allgemeinen sollten hierbei sämtliche bestehenden Strukturbestimmungsmethoden weitgehend herangezogen werden, um dem Ergebnis den höchstmöglichen Grad von Sicherheit zu geben. Dabei erweist sich die Drehkristallmethode (insbesondere die Bragg'sche Ionisationsmethode) besonders wertvoll, so daß ein prinzipielles Eingehen auf die Ermittlung der Schwerpunktslagen im Rahmen dieses Berichts gerechtfertigt erscheint, wobei die älteren diesbezüglichen Abhandlungen von M. v. Laue (21) und R. Gross (22) zugrunde gelegt werden.

Die Festlegung der Koordinaten der konstituierenden Punktlagen im Elementarkörper (Basisgruppe, vgl. S. 152) vollzieht sich zweckmäßig in mehreren Stufen. Zunächst wird die Gesamtzahl der Atome im Elementarkörper bestimmt, sodann werden alle im Rahmen der gefundenen Raumgruppe möglichen geometrischen Anordnungen der Atomschwerpunkte aufgestellt und mit Hilfe der Intensitäten der Interferenzpunkte in den Röntgenphotogrammen diskutiert. Schließlich werden die noch unbekannten Koordinatenwerte (Parameter) mit Hilfe der feineren Intensitätsunterschiede der Interferenzen berechnet.

Die Gesamtzahl (n) der im Elementarkörper befindlichen Atome ergibt sich aus der chemischen Bruttoformel der Kristallsubstanz, nachdem die Zahl der Moleküle im Elementarkörper aus dem (experimentell bestimmten) Volumen ( $V_0$ ) des Elementarkörpers, der beobachteten Dichte (s) und dem absoluten Molekulargewicht (M. 1,65 . 10  $^{-24}$ ) nach der bekannten Formel: n =  $V_0$ . s/M berechnet wurde.

Die Anzahl und Art der verschiedenen geometrischen Anordnungen der Atome im Elementarkörper ist durch die Symmetrieelemente der zugeordneten Raumgruppe und die Gesamtzahl der Atome bedingt, da jeder möglichen Punktlage eine ganz bestimmte Zähligkeit, Symmetrie und Zahl ihrer Freiheitsgrade eigentümlich sind. Bei der Aufstellung des Schemas der möglichen Anordnungen verteilt man

zunächst so viel Atome wie möglich auf die Punktlagen ohne Freiheitsgrad, da die Erfahrung lehrt, daß die Schwerpunkte von Ionen bzw. von Komplexionen in sehr vielen Fällen an Punktlagen ohne Freiheitsgrad gebunden sind (K. Weissenberg 118)<sup>1</sup>).

Zwischen den möglichen geometrischen Anordnungen der Atome im Elementarkörper muß man nunmehr durch eine eingehende Diskussion der beobachteten Interferenzintensitäten eine Auswahl treffen. Dabei ist der natürlich vorgezeichnete Weg, ähnlich wie bei der Bestimmung der Raumgruppe, ein schrittweiser Ausschluß aller der Möglichkeiten, die mit der Beobachtung im Widerspruch stehen.

Man beginnt zweckmäßig mit der Diskussion derjenigen Anordnungen, die die geringste Zahl unbekannter Parameter besitzen, da erfahrungsgemäß die Sicherheit einer Strukturbestimmung mit der Zahl der Unbekannten sehr stark abnimmt. Am einfachsten ist es, wenn Anordnungen möglich sind, die überhaupt keine willkürlichen Parameter enthalten. In diesem Falle kann in der Regel schon auf Grund roher Intensitätsschätzungen eine strenge Entscheidung getroffen werden<sup>2</sup>).

Durch dieses schrittweise Vorgehen wird man schließlich eine Anordnung finden, die mit der geringsten Zahl frei wählbarer Parameter das Beobachtungsmaterial im Rahmen der Versuchsfehler und der unvermeidlichen Vernachlässigungen bei der theoretischen Berechnung der Intensitäten wiedergibt (H. Mark 100).

Dabei wird, wie bei der Bestimmung der Größe des Elementarkörpers, die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß die einfachste mit dem Experiment verträgliche Anordnung die wahrscheinlichste ist, zumal wenn sie auch mit dem sonstigen physikalisch-chemischen Verhalten der Kristalle im Einklang ist. Daneben besteht immer noch die Möglichkeit, daß eine Anordnung mit mehr willkürlichen Parametern sich den Beobachtungen noch besser anschmiegt, doch wird es bei dem heutigen Stande der Theorie und des Experiments kaum möglich sein, eine eindeutige Entscheidung zu treffen <sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> Hierbei sind die ausführlichen Tabellenwerke von P. NIGGLI (119), R. W. G. WYCKOFF (120), ASTBURY und YARDLEY (121) und P. ROSBAUD (122) besonders wertvoll.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bei organischen Kristallsubstanzen wird man nach Bestimmung der Eigensymmetrie der Molekeln mit Hilfe der Weissenberg'schen Kriterien oftmals in der Lage sein, gewisse Konstellationen schon auf Grund der stereochemischen Erfahrungen auszuschließen.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Es ist naheliegend, in solchen Fällen andere Kristalleigenschaften, z. B. die Wachstumsverhältnisse, die Spaltbarkeit und plastischen Eigenschaften, sowie das Verhalten gegenüber optischen und elektrischen Feldern zur Ergänzung der Strukturbestimmung heranzuziehen, wie von verschiedenen Autoren versucht worden ist (113). Dabei ist aber zu bedenken, daß für viele dieser Eigenschaften Feinheiten des Ionenbaues und der Elektronenanordnung verantwortlich sind, die durch das Röntgenexperiment (in seiner jetzigen Form) nicht erfaßt werden und daher auch nicht als Kriterium für das Zutreffen einer röntgenographisch ermittelten Struktur dienen können (vgl. auch 103).

b) Diskussion der geometrisch möglichen Anordnungen der beugenden Teilchen im Elementarkörper mit Hilfe der Röntgeninterferenzen.

Nach den Ausführungen des Abschnittes II. D. c (S. 177) hängt die Intensität der Röntgeninterferenzen in hohem Maße von der Vollkommenheit des Gitteraufbaues der zu untersuchenden Kristallsubstanz innerhalb der durch das Röntgenexperiment vorgeschriebenen Dimensionen ab. Man hat sich daher vor der quantitativen Vermessung der Intensitäten der Interferenzen im Drehkristallphotogramm durch Beobachtung der Schärfe der Reflexion an Einzelflächen in großer Entfernung vom Kristall davon zu überzeugen, wie weit die betreffende Kristallprobe sich dem idealen Autbau nähert (H. Mark 100, vgl. auch S. 180). Nur in diesem und im entgegengesetzten Falle der "Mosaikstruktur" ist heute einigermaßen Übereinstimmung mit der Theorie zu erwarten (vgl. S. 179).

Ferner wird bei der Diskussion vorausgesetzt, daß die Intensität der Interferenzen unter Berücksichtigung der in Abschnitt (II. D. c) genannten Faktoren aus ionometrischen oder photometrischen Messungen, am besten im Verhältnis zu einer Standardintensität (z. B. Intensität von (200) an Steinsalz) oder zur Intensität einer Hauptfläche des zu untersuchenden Kristalles einigermaßen genau bekannt ist. Trägt man die beobachteten Intensitäten als Funktionen von sina (α = Glanzwinkel) auf, so müßten sich bekanntlich bei Vorliegen eines einfachen Translationsgitters alle Interferenzen in eine mit wachsendem Glanzwinkel rasch abfallende stetige Kurve einordnen lassen. Dies würde auch gelten, wenn man sich bei einem zusammengesetzten Raumgitter alle Atomschwerpunkte in den Ecken des Elementarkörpers zusammengefaßt denkt, so daß alle Atome genau in Phase sind. Durch die endlichen Verschiebungen der einzelnen Atomgitter gegeneinander wird dieser "normale Intensitätsabfall" in einer für die betreffende geometrische Anordnung charakteristischen Weise abgeändert. Da jetzt die Atome nicht mehr genau in Phase schwingen, ist die Intensität der Interferenzen (hkl) kleiner als die "normale" und wird durch den zugehörigen Strukturfaktor Shkl geregelt (vgl. S. 175).

Man kann die theoretische Intensität eines Interferenzpunktes (h k l) bei Bestrahlung des Kristalles mit monochromatischem Röntgenlicht von der Wellenlänge ( $\lambda$ ) in der Form:  $i_{hkl} = K$ . L. D. A. Str. ansetzen. Dabei ist (nach den Formeln auf S. 178) K eine von der Wellenlänge, der Divergenz, der Zahl der beugenden Teilchen und dem (klassischen) Streuvermögen eines Elektrons abhängige Konstante. Ferner ist angenommen, daß für den betreffenden Kristall die Laue'sche Theorie gilt.

 $L = L(\alpha)$  ist eine Funktion des Glanzwinkels  $(\alpha)$  bzw. des Streuwinkels  $\vartheta = 2\alpha$ , die der Polarisation der Primärstrahlung (Polarisationsfaktor) und dem endlichen Auflösungsvermögen des Kristallgitters Rechnung trägt (Lorentzfaktor). Bei mono-

chromatischen Drehkristallaufnahmen und unpolarisierter Primärstrahlung hat L ( $\alpha$ ) die Form: L ( $\alpha$ ) =  $\frac{1+\cos^2 2\,\alpha}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$  (103, vgl. 123).

D = D (α, T) ist der Debye'sche Temperaturfaktor (vgl. S. 183).

 $A=A\left( lpha,\,\mu 
ight)$  ist ein Faktor, der der Absorption und Extinktion der Röntgenstrahlen im Kristall Rechnung trägt.

Str. stellt den Einfluß des Strukturfaktors dar; für das ideale Gitter wäre (nach Ewald): Str. =  $S_{hkl}$ , für das Mosaikgitter dagegen (nach Laue-Darwin): Str. =  $|S_{hkl}|^2$ .

Die "normale" Intensität der gleichen Interferenz (hkl) wäre dagegen:  $i_{hl:1} = K. L. D. A.$   $\sum_{i=1}^{8} F_i$  bzw. K. L. D. A.  $(\sum_{i=1}^{8} F_i)^2$ , da der Strukturfaktor  $S_{hkl}$  sich in diesem Falle auf die Summe der Beugungsvermögen  $(F_i)$  der einzelnen konstituierenden Teilchen  $(\sum_{i=1}^{8} F_i)$  reduziert (s = Zahl der strukturell verschiedenen Atome in der Basis-

gruppe).  $\sum_{i=1}^{8} F_{i}$  ist dabei keine Konstante, sondern fällt mit wachsendem Glanzwinkel wie oben bemerkt rasch ab.

Falls die Größe aller genannten Faktoren außer dem Strukturfaktor für jede Interferenz quantitativ festgelegt wäre, — was eine sorgfältige Voruntersuchung des Kristalles und ganz bestimmte Annahmen über das Beugungsvermögen der Atome voraussetzt — so erhielte man beim Gleichsetzen der experimentell gemessenen und der berechneten Intensitäten ebensoviele Gleichungen, in denen die Strukturfaktoren  $S_{hkl}$  (bzw. deren Quadrate) die einzigen Unbekannten sind, da in ihre Exponenten die unbekannten Koordinatenwerte  $(x_i, y_i, z_i)$  der konstituierenden Atome eingehen. Die transzendente Form dieser Gleichungen gestattet keine explizite Darstellung der unbekannten Koordinaten als Funktionen der gemessenen Intensitäten; man ist daher bei der Bestimmung der x, y, z fast gänzlich auf Probieren angewiesen, was naturgemäß nur bei einer sehr geringen Zahl von Unbekannten zum Ziele führt  $^1$ ).

Dabei werden zweckmäßig zunächst die Reflexionen an den Netzebenen parallel zu zwei Kristallachsen untersucht, da hier die geringste Zahl von unbekannten Parametern in den Strukturfaktor eingehen. Meist wird es möglich sein, auf diese Weise rohe Näherungswerte für die unbekannten Parameter zu finden, ihre weitere Prüfung geschieht an den Netzebenen in der Zone einer Kristallachse und schließlich an den Netzebenen in allgemeiner Lage. Dabei ist das Drehkristallverfahren von besonderem Vorteil, da man auf ein und demselben Photogramm eine große Anzahl von Interferenzen erhält. Bei passender Beschränkung des Drehwinkels lassen sich ganz bestimmte Netzebenengruppen, deren Untersuchung für die Parameterbestimmung von besonderer Wichtigkeit ist, isolieren. Ferner erleichtert die Lage der Interferenzen auf den Schichtlinien I. und II. Art die Untersuchung sehr, da auf ersteren je ein Index, auf letzteren sogar je zwei Indizes konstant sind, wodurch passende Vergleichsreihen gegeben sind (näheres E. Schiebold 26).

<sup>1)</sup> Anmerkung während der Korrektur. W. Duane (52) und R. J. Havighurst (53) umgehen diese Schwierigkeit durch Annahme einer kontinuierlichen Massenverteilung in der Elementarzelle, deren Häufungsstellen aus den Intensitäten der Interferenzen durch Fourierentwicklungen ermittelt werden (vgl. aber P. P. Ewald 103.)

Wenn über die Faktoren: D, A, K, Fi (vgl. oben), welche die Intensität der Interferenzpunkte beeinflussen, bei der zu untersuchenden Kristallsubstanz von vornherein keine quantitativen Angaben vorliegen, so kann nach dem Vorgang von W. H. u. W. L. Bragg (78b) folgender Weg eingeschlagen werden: Man bestimmt aus den Intensitätsverhältnissen der Reflexionen an den Fundamentalflächen des Kristalles (s. o. S. 264) ein System von Näherungswerten (xi', yi', zi') und berechnet damit angenäherte Strukturfaktoren für alle beobachteten Interferenzen. Sind die Parameter (xi', yi', zi') einigermaßen richtig gewählt, so müssen sich die Verhältnisse: i/|S| bzw. i/|S|2 beim Auftragen gegen sina der "normalen" Intensitätsverteilung annähern. d. h. die Beobachtungspunkte müssen auf einer glatten Kurve ohne größere Abweichungen liegen. Man muß dann versuchen durch Probieren kleine Verbesserungen (Axi', Ayi', Azi') der vorläufigen Koordinatenwerte zu finden, die die noch bestehenden Unregelmäßigkeiten innerhalb der Fehlergrenzen zum Verschwinden bringen (77). Falls in einer der zu prüfenden geometrisch möglichen Anordnungen sich eine Netzebenenschar findet, die alle oder den größten Teil der konstituierenden Atome enthält, so wird man am einfachsten durch sorgfältige Intensitätsmessungen der verschiedenen Interferenzen an dieser Ebenenschar versuchen direkt die Kurve des "normalen" Intensitätsabfalls zu interpolieren, was die weitere Bestimmung natürlich sehr vereinfacht 1).

Falls nur ein Parameter unbekannt ist, dürfte es besonders bei weitgehender Benutzung graphischer Verfahren (vgl. 3, 11, 103) fast stets gelingen, einen für alle Interferenzen passenden Wert zu bestimmen (vgl. aber S. 263, 182). Auch bei zwei und drei unbekannten Parametern ist es nicht schwierig gewisse Wertebereiche zu finden, die mit den Beobachtungen im Einklang stehen (vgl. 124, 125). Dagegen ist es schon bei vier Parametern nur unter ganz besonders günstigen Umständen möglich zum Ziele zu gelangen. Bei noch mehr Unbekannten ist aber bisher noch in keinem Falle eine vollständige Strukturbestimmung ohne Heranziehung anderweitiger Gesichtspunkte (stereochemische Erfahrungen, Atomwirkungssphären usw.) geglückt, geschweige denn der Nachweis erbracht worden, daß die gefundenen Parameterwerte die einzig möglichen sind, die mit den Beobachtungen im Einklang sind (vgl. S. 263 u.).

Hinsichtlich der Sicherheit, die eine vollständige Strukturbestimmung auf röntgenographischem Wege besitzt, darf man die Erwartungen nicht besonders hoch spannen. Es ist zu bedenken, daß die Diskussion der Intensitäten der Interferenzen, abgesehen von den Schwierigkeiten der genauen Intensitätsmessung, stets nur eine verhältnismäßig rohe ist, da die physikalischen Feinheiten der Beugung und Interferenz der Röntgenstrahlen im Kristallgitter noch recht wenig erkannt sind. Auch den auf klassischem Boden beruhenden neueren Theorien (EWALD 62, DARWIN 65) haften Annahmen an, deren

<sup>1)</sup> Vgl. auch R. W. James und W. A. Wood (77).

Berechtigung noch nicht in der wünschenswerten Weise experimentell geprüft werden konnte (vgl. 126). Es sei nur beiläufig erwähnt, daß die von der klassischen Theorie vorausgesetzte Gleichberechtigung der Elektronen des Atoms bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen nach den Ergebnissen der neueren Forschung wahrscheinlich nicht zutrifft (Comptoneffekt). Vielmehr überwiegt bei großen Beugungswinkeln, besonders bei leichten Atomen die quantenmäßig an einzelnen freien Elektronen gestreute Intensität, mit allseitig gleicher azimutaler Verteilung bei weitem den klassisch gestreuten Anteil der Kristallinterferenzen (100, 127). Dazu kommen noch die unzureichende Theorie der Wärmebewegung in Kristallen, die Schwierigkeit der quantitativen Berechnung des Absorptionseinflusses bei den praktisch zur Verwendung kommenden Probequerschnitten (128), die Unvollkommenheit der Kristalle, die zu einer willkürlichen Anwendung der LAUEschen oder der Darwin-Ewald'schen Theorie zwingt und schließlich der nicht zu unterschätzende Einfluß der Vorbehandlung der Kristallpräparate (vgl. S. 181 Anm. 2). Es erscheint deshalb gar nicht verwunderlich, wenn die Strukturbestimmungen verschiedener Autoren, die nach verschiedenen Methoden vorgenommen wurden, bei komplizierteren Strukturen z. B. NaClO<sub>3</sub> (129), nur eine sehr rohe Übereinstimmung zeigen.

#### V. Die Verwendung der Drehkristallphotogramme zur Orientierungsbestimmung von Kristallen.

Bei der Kristallstrukturbestimmung nach der Drehkristallmethode ist es notwendig, die Kristallpräparate vorher mit Bezug auf ein im Raume festes Koordinatensystem x, y, z zu orientieren (vgl. S. 190). Soweit goniometrisch vermeßbare Kristalle vorliegen oder kristalloptische Beobachtungen möglich sind, wird dies leicht ausführbar sein. Falls jedoch eine Orientierung auf kristallographisch-optischem Wege sehr erschwert oder überhaupt nicht möglich ist, dürfte nur die röntgenographische Methode zum Ziele führen.

Es möge deshalb an dieser Stelle kurz auf das Verfahren der röntgenographischen Orientierung von Einzelkristallen mit Hilfe der Drehkristallmethode eingegangen werden, wobei bezüglich der Einzelheiten auf die früheren Abschnitte verwiesen wird (vgl. S. 241 ff.) <sup>1</sup>).

#### 1. Kristallorientierung bei bekannter Kristallstruktur.

Ist die Kristallstruktur oder ein primitiver Elementarkörper bekannt (wie es z. B. bei den meisten Metallen der Fall ist), so gelingt

<sup>1)</sup> Über die Verwendung der Laue-Methode zur Orientierungsbestimmung von Kristallen vgl. R. Gross (94), E. Schiebold und G. Sachs (130).

die Orientierung der Kristallproben meistens schon mit einfachen Drehkristallphotogrammen, besonders, wenn das Kristallpräparat eine (bzw. mehrere) ausgezeichnete Wachstumsrichtungen aufweist oder wenn durch schwache mechanische Beanspruchung Translations- oder Zwillingsstreifungen auf der Oberfläche hervortreten (131). Erfahrungsgemäß sind die Hauptwachstumsrichtungen und die Gleitrichtungen niedrig indizierte Gitterrichtungen. Dreht man demnach um eine solche Richtung, so kann aus dem Schichtlinienabstand im Photogramm in der Regel sofort ihre Lage im Kristallgitter festgestellt werden (vgl. S. 242). Die Durchindizierung der auftretenden Interferenzen ergibt sodann die notwendige Kontrolle 1).

#### 2. Kristallorientierung bei unbekannter Kristallstruktur.

Falls die Kristallstruktur der Probe unbekannt ist, muß zur Orientierungsbestimmung eines Kristallsplitters das röntgengoniometrische Verfahren herangezogen werden. Dieses Verfahren ist, wie bereits auf S. 246 vermerkt wurde, keinen Beschränkungen hinsichtlich seiner Anwendbarkeit unterworfen, da durch unabhängige Bestimmung der drei Parameter  $(\varrho, \alpha, \varphi_0)$  beliebig viele Netzebenen hinsichtlich ihrer Lage und ihrer Abstandsverhältnisse (d-Werte) mit Bezug auf ein im Kristall festes Achsenkreuz festgelegt werden können. Die experimentelle Röntgengoniometrierung geschieht am besten mit einem der in Abschnitt I angegebenen Röntgengoniometer (Müller, Weissenberg-Böhm, Schiebold, Greenwood).

Über die rechnerische Auswertung von röntgengoniometrischen Aufnahmen wurde bereits auf S. 144 und 247 ff. berichtet. Im folgenden sei kurz angegeben, wie sich die röntgenographische Goniometrierung und Orientierung eines beliebigen Kristallsplitters mit Benutzung von kristallsgraphischen Projektionsmethoden ausführen läßt. Der zu orientierende Kristallsplitter befinde sich auf einem kleinen Universaldrehtisch (vgl. Fig. 17, 18), so daß eine beliebige kristallographische Richtung in die Drehachse einjustiert werden kann. Zunächst wird eine röntgengoniometrische Drehkristallaufnahme um eine beliebige Richtung im Kristall hergestellt, in der im allgemeinen weder Schichtlinien I. Art noch II. Art auftreten. Mit Hilfe der beobachteten  $\varrho$ - und  $\varphi_\varrho$ -Werte der einzelnen Netzebenenpole wird eine stereographische Projektion hergestellt, wobei ein Wulffrsches Netz große Dienste leistet, in dem die Meridiane und Breitenkreise der Kugel als radiale Geradenbüschel ( $\varphi_\varrho$ = konst.) und konzentrische Kreise ( $\varrho$ =konst.) abgebildet sind  $^2$ ). Diese stereo-

<sup>1)</sup> Vielfach wird es sogar möglich sein, auf diesem Wege die Kristallstruktur zu ermitteln, wenn das Kristallsystem bekannt oder so hochsymmetrisch ist, daß nur eine oder zwei Gitterkonstanten zu bestimmen sind. Das Verfahren ist hierbei ganz ähnlich, wie bei der Ermittlung der Indizes und Koeffizienten der quadratischen Form aus Pulverphotogrammen (vgl. 22), hat aber vor letzterem den Vorteil, daß aus dem Schichtlinienabstand bereits eine Identitätsperiode sicher gegeben ist und sich dadurch die Zahl der unbekannten Koeffizienten um eins erniedrigt.

 $<sup>^2</sup>$ ) Zur Kontrolle dient der Umstand, daß die Interferenzen verschiedener Ordnungen an ein und derselben Netzebene (hkl) beim Zurückdrehen um die zugehörigen Drehwinkel  $\psi_{hkl}$  denselben Projektionspunkt ergeben müssen.

graphische Projektion der Netzebenenpole des Kristalles wertet man in der üblichen Weise aus, und erhält dadurch die Lage der Kristallachsen gegenüber dem festen Koordinatensystem x, y, z in der Ausgangsstellung. Nunmehr bringt man durch Drehung des Kristalles (s. o.) unter Benutzung der aus der stereographischen Projektion abgelesenen Winkel eine wichtige Zonenachse [uvw] in die Stellung parallel zur Drehachse und fertigt ein neues (röntgengoniometrisches) Drehkristallphotogramm an, auf welchem nunmehr Schichtlinien I. Art auftreten, die zur Vermessung der Identitätsperiode in dieser Richtung [uvw] benutzt werden. Durch entsprechende Wiederholung der Aufnahmen (gemäß den Ausführungen des Abschnitts) wird es auch im kompliziertesten Fall möglich sein, die Orientierung wie Strukturbestimmung eines Kristalles auf diesem Wege durchzuführen (vgl. auch K. Weissenberg 28).

# VI. Beziehungen der Drehkristallphotogramme zu den Faserdiagrammen.

#### A. Allgemeines über Faser- und Blättchenstrukturen.

#### 1. Faserstruktur.

Mit M. Polanyi (38a) unterscheidet man eine einfache und mehrfache, eine ideale und reale Faserstruktur. Ein kristallinischer Körper hat eine einfach ideale Faserstruktur, wenn in allen Kriställchen eine kristallographische Richtung (3) exakt parallel zu einer bestimmten Richtung (3) des Kristallkörpers liegt, die als Faserachse bezeichnet wird. Die mehrfach ideale Faserstruktur entsteht, wenn die Kriställchen gruppenweise derart angeordnet sind, daß in jeder Gruppe eine kristallographisch verschiedene Richtung (3) des Kristallhaufwerks, der Faserachse liegt. Die einzelnen nach verschiedenen Richtungen gefaserten Kristallgruppen des Körpers heißen die "Fasergruppen" (3). Je größer die Zahl der verschiedenen Fasergruppen in einem Kristallhaufwerk ist, um so weniger tritt der Charakter der Faserung hervor, bis schließlich die Faserstruktur zu völliger Unordnung entartet.

Die kristallographischen Richtungen (V), die sich bei Faserstruktur parallel zur Faserachse einstellen, heißen paratrop (M. Polanyi 38a). Sie sind vor den anderen Gitterrichtungen erfahrungsgemäß dadurch ausgezeichnet, daß ihre Identitätsperiode eine besonders kleine ist, d. h. sie sind besonders dicht besetzte Gittergeraden.

Die ideale Faserstruktur tritt in der Natur und experimentell nur in angenäherter Form in Erscheinung, da die Parallelstellung der kristallographischen Richtungen zur Faserachse stets nur mit merklicher Streuung realisiert ist  $^1$ ). Die paratropen Richtungen  $(\mathfrak{B}_i)$ 

<sup>1)</sup> Außer den natürlichen Fasergebilden sind die künstlichen Faserstrukturen für die Technik von besonderer Wichtigkeit, welche bei plastischen Deformationen mit rotationssymmetrischen Spannungsfeldern (z. B. Drahtziehen, Pressen durch enge

liegen sämtlich innerhalb eines Streukegels, dessen Achse die Faserachse ist und dessen Öffnungswinkel etwa  $5-10^{\circ}$  beträgt (vgl. S. 225). Innerhalb dieses Streukegels tritt eine paratrope Richtung ( $\mathfrak{V}_{i}$ ) um so häufiger auf, je kleiner ihr Winkel mit der Faserachse  $\mathfrak{F}$  ist, d. h.  $\mathfrak{F}$  ist eine Häufungsstelle der paratropen Richtungen. Diese Art der Faserung wird als reale Faserung bezeichnet (M. Polanyi 38a).

#### 2. Blättchen-(Schuppen-)Struktur.

Das Gegenstück zur Faserstruktur bildet die Blättchenstruktur, bei welcher wiederum zwischen einfacher und mehrfacher, idealer und realer Blättchenstruktur zu unterscheiden ist. Ein kristallinisches Aggregat hat eine einfach ideale Blätterstruktur, wenn in allen Kristallblättern eine kristallographische Ebene (E), die diatrope Ebene zu einer bestimmten Ebene (E) des Aggregats (der Blätterebene) parallel liegt. Bei mehrfach idealer Blätterstruktur würden sinngemäß die Kristalle gruppenweise so angeordnet sein, daß kristallographisch verschiedene Ebenen (E<sub>i</sub>,  $i=1,2,3\ldots$ ) zur Blätterebene (E) parallel liegen. Die einzelnen nach verschiedenen Ebenen blättrigen Kristallgruppen wären dann als "Blättergruppen" zu bezeichnen.

Die diatropen Netzebenen sind erfahrungsgemäß vor den übrigen Netzebenen dadurch ausgezeichnet, daß ihr Netzebenenabstand besonders groß ist, was damit übereinstimmt, daß sie besonders dicht besetzte Gitterebenen sind.

In der realen Blätterstruktur liegen die diatropen Netzebenen stets nur mit einer merklichen Streuung parallel zur Blätterebene, ihre Normalen befinden sich innerhalb eines Streukegels, dessen Achse senkrecht zur Blätterebene (E) steht und eine Häufungsstelle der Kristallblätternormalen darstellt.

Die Blätterstruktur ist in der Natur verhältnismäßig selten vertreten, dagegen entsteht sie sehr häufig bei künstlichen Deformationen von Kristallen und Kristallhaufwerken, insbesondere bei einseitigem Druck (vgl. (40), sowie auch S. 135).

#### B. Faser- und Blätterdiagramme.

#### 1. Allgemeines.

Bei einer einfach idealen Faserstruktur befinden sich die Kristalle gleichzeitig in allen Lagen, die ein Einzelkristall bei voller Umdrehung um die der Faserachse entsprechende kristallographische Richtung nacheinander einnehmen würde. Dementsprechend ist das

Düsen usw.) oft mit einem hohen Grad der Annäherung an die ideale Faserung zustande kommen (132).

Röntgenphotogramm, das beim Auftreffen monochromatischer Röntgenstrahlen auf ein ruhendes Faseraggregat entsteht, das gleiche, wie das Drehkristallphotogramm eines Einzelkristalls um die zugeordnete Richtung (16). Da die Faserachse eine wichtige kristallographische Richtung ist, treten die Schichtlinien I. Art bevorzugt auf. Bei beliebiger Lage des Primärstrahles zur Faserachse gilt die Beziehung:

 $\cos\varrho_R+\cos\varrho_s=\frac{n\lambda}{T_i},$  wo sich  $T_i$  jetzt auf die paratrope Richtung  $\mathfrak{B}_i$ 

bezieht (vgl. S. 242). Bei senkrechtem Einfall ( $\varrho_R = 90^\circ$ ) hat das Faserdiagramm' zwei zueinander senkrechte Symmetrielinien, bei schiefem Einfall nur eine Symmetrielinie, genau so, wie das entsprechende Drehkristallphotogramm bei voller Drehung um 360°. Bei Durchleuchtung des Kristallaggregats in Richtung der Faserachse entsteht dagegen ein System von konzentrischen Kreisen ( $\alpha =$  konst. vgl. S. 173), welches den Debye-Scherrer-Kreisen bei völlig regelloser Verteilung der Kriställchen entspricht (M. Polanyi 38 a, b).

Bei mehrfach idealer Faserstruktur entsteht das vollständige Diagramm durch Übereinanderlagerung der zu den einzelnen Fasergruppen gehörigen Teildiagramme. Es finden sich demnach im Photogramm im allgemeinen Systeme von Schichtlinien vor, die untereinander in keinem rationalen Verhältnis stehen. Die Schichtlinies = 0 ist als gemeinsame Nullinie aller verschiedenen Schichtliniensysteme anzusehen, auf welcher die Interferenzen der Netzebenen in der Zone wenigstens einer paratropen Richtung (paratrope Zone) liegen 1). Ebenso, wie die Teildiagramme ist auch das vollständige Faserdiagramm bei senkrechtem Einfall doppeltsymmetrisch, bei schiefem Einfall nur einfach symmetrisch, auch sonst ergibt sich durch die Überlagerung kein neues Moment.

Die für die ideale Faserstruktur abgeleiteten Beziehungen behalten auch im realen Falle ihre Gültigkeit, wenn sie auf die Intensitätsmaxima des Röntgeneffekts bezogen werden. Die Streuung der paratropen Richtungen und der zugehörigen Gitterebenen bewirkt eine Verbreiterung der Interferenzpunkte des idealen Diagramms zu endlich ausgedehnten Interferenzstreifen (vgl. S. 227).

Infolge der endlichen Breite des Netzebenengürtels?) kann es vorkommen, daß Interferenzen noch in solchen Lagen des Primärstrahles zur Drehachse auftreten, wo sie bei idealer Faserstruktur fehlen würden, diese Interferenzstreifen auf der Mittel-

 $<sup>^{1)}</sup>$  Da alle einer kristallographischen Form zugeordneten Netzebenen Reflexe auf dem gleichen Debye-Scherrer-Kreis ( $\alpha=$ konst.) liefern, kann es bei mehrfacher Faserstruktur vorkommen, daß einzelne verschiedenen Fasergruppen zugehörige Reflexe aufeinanderfallen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Nach M. Polanyi (38a) wird als "Netzebenengürtel" die Kugelzone bezeichnet, in welche der bei idealer Faserstruktur mathematisch scharfe Reflexionskreis gleichartiger Netzebenenpole bei der realen Faserstruktur infolge der Streuung der Netzebenenpole bei reeller Faserung auseinander gezogen wird.

linie des Photogrammes werden als Streustreifen bezeichnet, da sie nur infolge der Streuung der Netzebenenpole entstanden sind (M. Polanyi). Insbesondere erklärt sich auf diese Weise das Auftreten der Reflexion an der diatropen Netzebene (vgl. S. 244) bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Faserachse, wie es z. B. im Photogramm der gepreßten Aluminiumprobe Fig. 32 unten zu erkennen ist (vgl. auch S. 189).

Bei den Blätter(Schuppen)diagrammen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den Faserdiagrammen. Es ist aber in Anbetracht des großen Netzebenenabstandes der diatropen Netzebenen im Vergleich zu den übrigen Gitterabständen zu erwarten, daß in den Blättchendiagrammen die Schichtlinien II. Art ganz besonders hervortreten (vgl. auch S. 252 und 256).

# 2. Bestimmung der Faserstruktur aus vollständigen Faserdiagrammen.

Die Auswertung der realen Faserdiagramme kann (nach Obigem) in der gleichen Weise erfolgen wie die eines entsprechenden Drehkristallphotogrammes, wenn die Intensitätsmaxima der Interferenzstreifen den Interferenzpunkten des Drehkristallphotogramms gleichgesetzt werden (38 b, c). Durch Ausmessung der Schichtlinienabstände  $T_i$  werden die Identitätsperioden der zugehörigen paratropen Richtungen ermittelt (vgl. S. 242). Zunächst werden alle ganzzahligen Vielfachen des numerisch kleinsten  $T_i$ -Wertes ausgeschieden, welche zu dem Teilfaserdiagramm mit Paratropie der Richtung  $\mathfrak{B}_1 = [u_1v_1w_1]$  gehören. Von den übrigbleibenden T-Werten faßt man den kleinsten  $(T_2)$  wieder als Identitätsperiode einer zweiten paratropen Richtung  $\mathfrak{B}_2 = [u_2v_2w_2]$  auf und scheidet alle ganzzahligen Vielfachen von  $T_2$  aus usw. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis eine jede der beobachteten Schichtlinien in ein bestimmtes der n-Systeme:

$$\cos \varrho_R + \cos \varrho_s = s \lambda / T_i \left( \substack{s = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \\ i = 1, 2, 3 \dots} \right)$$

eingeordnet ist, aus welchen sich das vollständige Faserdiagramm zusammensetzt. Durch die Bestimmung der Identitätsabstände  $T_i$  der einzelnen paratropen Richtungen  $(\mathfrak{L}_i)$  lassen sich bei bekannter Gitterstruktur der Einzelkristalle die Indizes  $[u_i\,v_i\,w_i]$  dieser Richtungen ermitteln (vgl. S. 252, 257), wodurch die Faserstruktur quantitativ festgelegt wird. Andernfalls muß der Elementarkörper mit Hilfe der quadratischen Form bestimmt werden (vgl. S. 256)  $^1$ ).

<sup>1)</sup> Die Deutung der Faserdiagramme stellt einen Spezialfall der allgemeineren Aufgabe dar, eine gegebene Deformationsstruktur (57) mit Hilfe von Röntgenstrahlen zu analysieren. Dabei beschränkt man sich zweckmäßig nicht auf die Intensitätsmaxima der Interferenzstreifen, sondern konstruiert die Polfiguren auf der Lagenkugel, welche allen in der Deformationsstruktur vertretenen Netzebenenlagen und deren Häufigkeit entsprechen (F. Wever 133). Einen systematischen Gang der Untersuchung hat K. Weissenberg auf Grund der von ihm aufgestellten Anisotropieklassen angegeben, worauf an dieser Stelle hingewiesen sei (134).

#### Schlufs.

Im Rückblick auf die vorangehenden Darstellungen kann man die Drehkristallmethode und die ihr nahe verwandte Bragg'sche Methode mit vollem Recht als die zurzeit zuverlässigsten Verfahren der Kristallstrukturbestimmung bezeichnen.

Ein weiterer Ausbau dieser Verfahren ist einmal in der konstruktiven Verbesserung und Verfeinerung der Aufnahmeapparaturen, speziell zur Röntgengoniometrierung der Kristalle und in der Ausbildung und Bereitstellung der graphischen Hilfsmittel zur Auswertung der Drehkristallphotogramme dringend erforderlich.

Andererseits lassen auch die physikalischen Grundlagen der Methode und die Verwendung der Intensitäten zur vollständigen Strukturbestimmung (wie bei allen heutigen röntgenographischen Verfahren) wegen der prinzipiellen Unsicherheit der Theorie der Röntgeninterferenzen im Rahmen der Quantentheorie und der klassischen Theorie der Strahlung noch viel zu wünschen übrig.

Es steht zu hoffen, daß die weitere Forschung in absehbarer Zeit über die Feinheiten der Röntgenstrahlenzerstreuung in Kristallen und über die Natur der reellen Kristalle tiefere und vielleicht heute ungeahnte Aufschlüsse bringen wird.

Es versteht sich, daß in einem noch so wenig abgeschlossenen Forschungsgebiet und im Rahmen eines allgemeinen Berichts auf viele Einzelheiten verzichtet werden mußte. Infolge der großen Fülle des Stoffes ließ sich ein größerer Umfang des Artikels nicht vermeiden, obwohl ich mich bemüht habe die Darstellung möglichst knapp zu halten. Der nähere interessierte Leser wird in den angegebenen Originalarbeiten weitere Hinweise und die hier fehlenden Anwendungsbeispiele finden.

Es bleibt mir zum Schluß eine angenehme Pflicht dem Vorsitzenden der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. F. Rinne, sowie Herrn Prof. Dr. W. Eitel für die stetige Anteilnahme und Unterstützung der Arbeit herzlichst zu danken.

Vielen Dank schulde ich auch dem Verlag G. Fischer für das stets bewiesene Entgegenkommen bei der durch äußere Gründe leider verzögerten Drucklegung und für die würdige Ausstattung des Berichts.

Leipzig, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

#### Literaturverzeichnis.

- W. Friedrich, P. Knipping und M. v. Laue, Interferenzerscheinungen bei Rüntgenstrahlen. Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., S. 303-322.
   Vorgelegt am S. Juni 1912. Eine Zusammenfassung der einschlägigen Arbeiten von M. v. Laue vgl. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften 1923.
- Vgl. den Artikel von R. Gross (22). Eine Literaturzusammenstellung über das Laueverfahren s. b. P. P. EWALD, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923, sowie E. Schiebold, Die Naturw. 1922, Bd. 10, S. 399.
- P. P. Ewald. Die Berechnung der Kristallstruktur aus Interferenzaufnahmen mit Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 1914, 15. Bd., S. 399; Ann. d. Phys. 1914, 44. Bd., S. 1183.
- E. Schiebold, Die Verwendung der Lauediagramme zur Bestimmung der Strukur des Kalkspates. Abh. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. 1919, 36, Bd., S. 69.
- P. Debye u. P. Scherrer. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. Phys. Zeitschr. 1916, 17. Bd., S. 277; II. Phys. Zeitschr. 1917, 18. Bd., S. 291.
- A. W. Hull, A new Method of Crystal Analysis. Phys. Rev. 1917, 10, Bd., S, 661.
- H. Seemann. Eine fekussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver. Ann. d. Phys. 1919, 59. Bd., S. 455.
- H. Bohlin. Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver. Ann. d. Phys. 1920, 61. Bd., S. 421.
- W. H. Bragg. Application of the Ionisation Spectrometer to the Determination of the Structure of Minute Crystals. Proc. Phys. Soc. of London 1921, 33. Bd., S. 222.
- Eine zusammenfassende Übersicht über die Pulvermethode vgl. R. Gross (22).
   sowie P. Scherre in Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl. Leipzig 1920.
- 11. Vgl. P. P. EWALD, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923.
- 12. W. H. u. W. L. Bragg. X-rays and Crystal Structure, 4. Aufl. London 1924.
- W. L. Bragg u. G. B. Brown. Die Kristallstruktur von Chrysoberyll BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
   Zeitschr. f. Krist. 1926, 63. Bd., S. 122.
- H. Seemann. Vellständige Spektraldiagramme von Kristallen. Phys. Zeitschr. 1919, 20. Bd., S. 169.
- E. Schiebeld in F. Rinne. Kristallographische Formenlehre usw. 1919. 3. Aufl., S. 199. Ebenda 1922, 4/5. Aufl., S. 236.
- E. Schibbold. Erfahrungen über röntgenographische Drehspektrogramme. Vortrag. Deutsche Mineralog. Ges. Leipzig 1922. Zeitschr. f. Krist. 1925. 57. Bd., S. 579.
- E. Schibbold, Bemerkungen zur Arbeit: Das Röntgenfaserdiagramm von M. Polanyl Zeitschr. f. Phys. 1922, 9. Bd., S. 180.
- 17. M. Polanyi, Fas-rstruktur im Röntgenlichte. Die Naturw. 1921, 9. Bd., S. 337.
- M. Polanyi, Röntgenographische Bestimmungen von Kristallanordnungen. Die Naturw. 1922, 10. Bd., S. 411.
- H. Hofmann u. H. Mark. Das Gitter der Oxalsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. 1924, 111. Bd., S. 398.

- M. POLANYI, E. SCHIEBOLD U. K. WEISSENBERG, Über die Entwicklung der Drehkristallmethode. Zeitschr. f. Phys. 1924, 23. Bd., S. 337.
- M. v. Laue, Die Sichtbarmachung des Raumgitters der Kristalle durch Röntgenstrahlen. Fortschr. d. Mineralogie, Kristallogr. u. Petrogr. 1914, 4. Bd., S. 43.
- R. Gross, Die röntgenographischen Methoden zur Ermittlung der Kristallstruktur. Fortschr. d. Mineralogie, Kristallogr. u. Petr. 1922, 7. Bd., S. 459.
- A. Johnsen, Kristallstruktur. Fortschr. d. Mineralogie, Kristallogr. u. Petrogr. 1916, 5. Bd., S. 17.
- 24. F. Canac, Procédés d'étude des cristaux par les rayons X. Ferner: Ann. de Phys. (9) 1921, Bd. 15, S. 153-246.
- W. P. Daver, Apparatus for determining the orientation of single crystals. Kurzes Referat in Phys. Rev. 1925.
- 26. E. Schiebold, Über die Verwendung des Laueverfahrens und der Drehkristallmethode zur Strukturbestimmung der kristallinen Materie mit besonderer Berücksichtigung der Feldspatgruppe. Preisarbeit für die Fürstl. Jablonowski'sche Gesellschaft in Leipzig (im Druck).
- 27. A. MÜLLER, On the Determination of the Crystal Axes in "Single Crystal" Aluminium Bars by Means of X-Rays. Proc. Roy. Soc. London (A) 1924, 105. Bd., S. 500.
- K. Weissenberg, Ein neues Röntgengoniometer. Zeitschr. f. Phys. 1924, 22. Bd., S. 234.
- 29. M. DE BROGLIE, Sur une nouveau procédé d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen. Compt. rend. 1913, 157. Bd., S. 924; vgl. auch 1914, 158. Bd., S. 177.
- 30. M. DE BROGLIE, Les rayons-X, S. 119. Paris 1922.
- 31. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1924.
- 32. M. Siegbahn, Bericht über die letzte Entwicklung der Röntgenspektroskopie. Jahrb. der Radioakt. u. Elektronik 1921, 18. Bd., S. 240.
- 33. H. SEEMANN u. W. FRIEDRICH, Eine neue röntgenspektroskopische Methode. Phys. Zeitschr. 1919, 20. Bd., S. 55.
- H. SEEMANN, Die Vermeidung der Verbreiterung von Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht. Phys. Zeitschr. 1917, 18. Bd., S. 242
- 35. E. Rutherford and C. da Andrade, The Spectrum of penetrating Rays from RaB and RaC. Phil. Mag. 1914, 28. Bd., S. 263.
- F. Rinne, Röntgenographische Untersuchungen an einigen feinzerteilten Mineralien, Kunstprodukten und dichten Gesteinen. Zeitschr. f. Krist. 1924, 60. Bd., S. 55.
- 37. R. W. G. WYCKOFF, The Structure of Crystals, New York 1924, S. 115 und 162.
- 38a. M. Polanyi, Das Röntgenfaserdiagramm (I. Mitt.). Zeitschr. f. Phys. 1921, 7. Bd., S. 149.
- 38b. M. Polanyi u. K. Weissenberg, Das Röntgenfaserdiagramm (II. Mitt.). Zeitschr. f. Phys. 1922, 9. Bd., S. 123.
- 38c. M. Polanyi u. K. Weissenberg, Das Röntgenfaserdiagramm (III. Mitt.). Zeitschr. f. Phys. 1922, 10. Bd., S. 44.
- 39. M. Polanyi, Strukturbestimmung mit Hilfe von Rüntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 1923, Bd. 24, S. 407.
- G. Sachs u. E. Schlebold, Wechselseitige Druckversuche an Aluminium. Zeitschr. V. d. J. 1925, 69. Bd., S. 1561 u. 1601.

- 41. A. MÜLLER, A Universal X-ray spectrograph. Journ. scient. instr. 1925, Bd. 2, S. 312.
- 42. A. Müller, The X-rays Investigation of Fatty Acids. Journ. Chem. Soc. 1923, 123. Bd., S. 2043. Vgl. ebenda S. 3152.
- 43. A. MÜLLER u. G. SHEARER, Further X-Ray measurements of long-chain Compounds and a note on their Interpretation. Ebenda 1923, S. 3156.
- 44. J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde. Berlin 1924.
- K. Becker u. W. Jancke, Röntgenspektroskopische Untersuchungen anorganischer Verbindungen. I. Zeitschr. f. phys. Chem. 1922, 99. Bd., S. 242.
   H. Ebenda, S. 267.
- R. W. G. WYCKOFF, Die Kristallstruktur des metallischen Iridiums. Zeitschr. f. Krist. 1923, 59. Bd., S. 55.
- W. P. Davey, Gen. Elektr. Rev. 1922, Bd. 25, S. 565. Journ. Opt. Soc. Amer. 1921, 5. Bd., S. 479 (zitiert nach Wyckoff 37).
- J. Leonhardt, Röntgenographische Untersuchungen am Topas. Diss., Leipzig 1923. Zeitschr. f. Krist. 1923, 59. Bd., S. 216.
- H. Mark u. G. Wigner, Die Gitterstruktur des rhombischen Schwefels. Zeitschr. f. Phys. Chem. 1924, 111. Bd., S. 398.
- G. Greenwood, The construction and use of an x-rays goniometer. Crystal structure of glyoxaline Compounds. Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. 1926, Bd. XXI, Nr. 112, S. 1.
- W. H. Bragg und W. L. Bragg, Abhandlungen aus den Jahren 1913—1914, übersetzt und zusammengefaßt in Zeitschr. f. anorg. Chem. 1915, 90. Bd., S. 153.
- R. Duane, A Application of certain quantum laws to the analysis of crystals. Phys. Rev. (2) 1925, 25. Bd., S. 881. Proc. Nat. Acad. Am. 1925, 11. Bd., S. 489.
- R. J. Havighurst, The Application of Fourier series to crystal analysis. Phys. Rev. 1925, 25. Bd., S. 887. Proc. Nat. Acad. Am. 1925, 11. Bd., S. 502 u. 507.
   Vgl. auch Journ. Am. Chem. Soc. 1926, 48. Bd., S. 2113.
- W. L. Bragg u. J. West, The Structure of Beryll, Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>. Proc. Roy. Soc. London (A) 1926, 111. Bd., S. 691.
- H. Mark und K. Weissenberg, Röntgenographische Bestimmung der Struktur des Harnstoffs und des Zinntetrajodids. Zeitschr. f. Phys. 1923, 16. Bd., S. 1.
- P. P. EWALD, Das reziproke Gitter in der Strukturtheorie. Zeitschr. f. Krist. 1921, 56. Bd., S. 129.
- E. Schiebold, Die Verfestigungsfrage vom Standpunkt der Röntgenforschung. Zeitschr. f. Metallk. 1924, 16. Bd., S. 417, 462.
- P. P. EWALD, Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen. Phys. Zeitschr. 1913, 14. Bd., S. 465.
- O. Pauli, Die Debye-Scherrer-Methode zur Untersuchung von Kristallstrukturen. Zeitschr. f. Krist. 1921, 56. Bd., S. 591.
- E. Schiebold, Über graphische Auswertung von Röntgenphotogrammen. Zeitschr. f. Phys. 1924, 28. Bd., S. 355.
- H. Mark u. K. Weissenberg, Über die Struktur des Pentaerythrits und eine graphische Auswertung von Schichtliniendiagrammen. Zeitschr. f. Phys. 1923, 17. Bd., S. 301.
- P. P. EWALD, Zur Begründung der Kristalloptik, 3. Teil. Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen. Habilitationsschrift, Leipzig 1918.

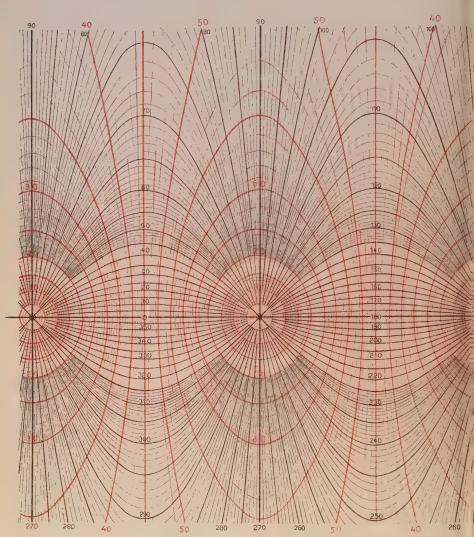
- W. Stenström, Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektren der M-Reihe. Ann. d. Phys. (4) 1918, 57. Bd., S. 347. Dissertation, Lund 1919.
- E. HJALMAR, Präzisionsmessungen in der L-Reihe der Röntgenspektren der Elemente W-Cu. Zeitschr. f. Phys. 1920, 3. Bd., S. 262.
- C. G. Darwin, The Theory of X-ray-Reflexion. Phil. Mag. 1914, Bd. 27, S. 315.
   Ebenda 1914, S. 675; 1922, Bd. 43, S. 800.
- H. G. J. Moseley u. C. G. Darwin, The Reflexion of the X-rays. Philos. Mag. 1913, 6. Bd., 26, S. 210.
- 67. H. W. Compton, The reflexion Coefficient of monochromatic X-rays from Rock-Salt and Calcite. Phys. Rev. 1917, Bd. 10, S. 95.
- W. L. Bragg, R. W. James u. R. H. Bosanquet, The Intensity of reflexion of X-rays by Rock-Salt. Phil. Mag., Bd. 41, S. 309; 1921, Bd. 42, S. 1; 1922, Bd. 44, S. 433.
- P. P. EWALD, Die Intensitäten der Röntgenreflexe und der Strukturfaktor. Phys. Zeitschr. 1925, 26. Jahrg., S. 29.
- H. Mark, Über den Aufbau der Kristalle. Die Naturwissensch. 1925, 13. Bd., S. 1042.
- W. L. Bragg, C. G. Darwin and R. W. James, The Intensity of reflexion of X-rays by cristals. Phil. Mag. 1921, 41. Bd., Nr. 243. Vgl. auch 1921, Bd. 42, S. 1; 1922, Bd. 44, S. 433.
- W. H. Bragg, The Influence of the Constituents of the Crystal on the form of the Spectrum in the X-ray Spectrometer. Proc. Roy. Soc. A. 1914, 89. Bd., S. 430.
- H. Mark u. S. Tolksdorf, Über das Beugungsvermögen der Atome für Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. Phys. 1925, 33. Bd., S. 681.
- H. Mark u. L. Szilard, Ein einfacher Versuch zur Auffindung eines selektiven Effekts bei der Zerstreuung der Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. Phys. 1925, 33. Bd., S. 688.
- R. Gross, Über die Intensitätsverteilung innerhalb der Beugungsflecken eines Lauediagrammes. Ber. d. Sächs. Akad. d. Wissensch. 1926, 37. Bd., S. 672.
- R. W. James and J. T. Randall, The Scattering Powers of Calcium and Fluorine for X-rays. Phil. Mag. 1926, Bd. I.
- R. W. James and W. A. Wood, The Crystal structure of Baryte, Coelestine and Anglesite. Proc. Roy. Soc. A. 1925, Bd. 109, S. 598.
- 78a. D. R. Hartree, The Atomic Structure Factor in the Intensity of Reflexion of X-Rays in Crystals, Phil. Mag. (6) 1925, Bd. 50, S. 289.
- 78b. W. L. Brago, The Interpretation of Intensity Measurements in X-Ray-Analysis of Crystal Structure. Phil. Mag. (6) 1925, 50. Bd., S. 306. Bemerkungen zur obigen Arbeit von Hartree.
- 79. H. KÜSTNER, Die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen. Leipzig 1924.
- 80a. Registrierphotometer zur Schwärzungsmessung sind von Koch, Goos, Moll und Hansen (Zeiß) konstruiert worden.
- 80b. P. P. Koch u. W. Friedrich, Ann. d. Phys. (4) 1914, 45. Bd. S. 399.
- 81. R. Glocker u. Traub, Das photographische Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 1921, Bd. 22, S. 345.
- 82. A. Bouwers, Über die Schwärzung der photographischen Platte durch Röntgenstrahlen und ihre Anwendung zur Intensitätsmessung. Zeitschr. f. Phys. 1923, Bd. 14, S. 374.

- R. Berthold, Die photographische und ionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen. Fortschr. auf d. Geb. d. Röntgenstr. 1924, 32. Bd., S. 192. Ann. d. Phys. 1925, 76. Bd., S. 409.
- 83a. R. Berthold u. R. Glocker, Über photographische und ionometrische Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge. Zeitschr. f. Phys. 1925, 31. Bd., S. 259.
- 84. E. Schlechter, Einfluß der Entwicklungsweise und Wirkung des Verstärkerschirms auf die photographische Platte bei Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 1923, 24. Bd., S. 29. Dissertation, Stuttgart 1922.
- H. Ott, Das Gitter des Aluminiumnitrids (Al. N). Zeitschr. f. Phys. 1924, 22. Bd., S. 201.
- 86. H. Seemann, Röntgenspektroskopische Methoden ohne Spalt. Ann. d. Phys. (4) 1916, 49. Bd., S. 470; 51. Bd., S. 391; 53. Bd., S. 461. Phys. Zeitschr. 1917, 18. Jahrg., S. 242.
- 87. Jarl A. Wasastjerna, The reflexion of X-rays by Rock-Salt. Soc. Scient. Fennica Comment. Physico-Mathem., Bd. II, S. 15. Helsingfors 1924.
- 88. G. Wagner, Über vergleichende Raumgittermessungen an Steinsalz Sylvin, mittels homogener Röntgenstrahlen und über deren exakte Wellenlängenbestimmung. Ann. d. Phys. 1916, 49. Bd., S. 625.
- H. SEEMANN, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallspaltflächen.
   Ann. d. Phys. 1916, 51. Bd., S. 391;
   Ann. d. Phys. 1917, 53. Bd., S. 461.
- CH. BERNDT, Über die Raumgruppe des Olivins. Dissertation. Leipzig 1920.
   Vgl. F. Rinne, Röntgenographische Feinbaustudien. Abh. d. math.-phys.
   Kl. d. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig 1921, 38. Bd., S. 3.
- S. W. Rösch, Über Reflexphotographie. Abhandl. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., 1926, 39. Bd.
- 92. R. W. G. WYCKOFF, The crystal structure of Caesium. Dichlorojodide. Journ. Ann. Chem. Soc. 1920, 42. Bd., S. 1100.
- 93. R. W. G. Wyckoff u. H. E. Merwin (zitiert nach Wykoff (37) n. 174).
- 94. R. Gross, Erweiterte Lauemethode. Centralbl. f. Min. usw., Jahrb. 1920, S. 52.
- P. Debye, Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. Ann. d. Phys. 1914, 43. Bd., S. 49.
- 96. Vgl. C. G. DARWIN 65.
- 97. W. H. Bragg, The Intensity of Reflexion of X-Rays by Crystals. Phil. Mag. 1914, 27. Bd., S. 881.
- Ivor Backhurst, Variations of the Intensity of reflected X-Radiation with the Temperature of the Crystal. Proc. Roy. Soc. London (A) 1922, 102. Bd., S. 340.
- K. Becker, Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung. Sammlung Vieweg Nr. 73. Braunschweig 1924.
- 100. H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Ein Hilfsbuch für Chemiker und Ingenieure. Joh. Ambr. Barth. Leipzig 1926.
- 101. R. GLOCKER U. E. KAUPP, Über die Faserstruktur elektrolytischer Metallniederschläge. Zeitschr. f. Phys. 1924, 24. Bd., S. 121. Es wird eine Legierung von 33 % Ni und 67 % Sb empfohlen (Smp. 1158).
- J. Böhm, Das Weissenberg'sche Röntgengoniometer. Zeitschr. f. Phys. 1926, 39. Bd., S. 557.
- 103. P. P. EWALD, Aufbau der festen Materie und seine Erforschung durch Röntgenstrahlen. Handb. d. Phys. 1926, XXIV. Bd., S. 191.

- 104a. A. Smekal, Über den Anfbau der Realkristalle I. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 1925, 6. Bd., S. 50. II. Ebenda. S. 52.
- 104b. A. SMEKAL, Über den Einfluß von Kristallgitterporen auf Molekülbeweglichkeit und Festigkeit. Phys. Zeitschr. 1925, 26. Bd., S. 707.
- 105. Bergen Davis u. R. Stempel, Reflexion of X-Rays from Rock Salt. Phys. Rev. 1922, 19. Bd., S. 504.
- 106. W. L. Brage und C. G. Darwin, Phil. Mag. 1926, 7. Bd., S. 897 enthält eine ausgezeichnete Übersicht über die theoretische Intensitätsberechnung auf Grund der neuesten Ergebnisse.
- G. FRIEDEL, Sur le calcul de l'intensité des rayons X diffrachés par les cristaux. Rectification. C. R. 1921, 172. Bd., S. 1394.
- 108. A. E. VAN ARKEL, Über die Entscheidung zwischen Ionengitter und Atomgitter auf röntgenspektroskopischem Wege. Zeitschr. f. Phys. 1926, 37. Bd., S. 672.
- J. Waller, Theoretische Studien zur Interferenz- und Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen. Upsala, Univ. Arsskr. 1925.
- Bergen Davis u. R. v. Nardroff, Further experiments on the refraction of X-Rays in pyrites. Proc. Nat. Acad. Am. 1924, 10. Bd., S. 384.
- P. Rosbaud und H. Mark, Röntgenographische Untersuchungen an Aluminiumsilikaten. Zeitschr. f. Elektrochemie 1926, 32. Bd., S. 317.
- H. Ott, Die Gitterstruktur des Karborunds (SiC).
   I. Zeitschr. f. Krist. 1925,
   Bd., S. 515.
   II. Ebenda, 62. Bd., S. 201.
   III. Ebenda, 63. Bd., S. 1.
- 113. W. Basche und H. Mark, Über die Struktur von Verbindungen des Typus MeXO<sub>4</sub>. Zeitschr. f. Krist. 1926, 24. Bd., S. 1. Weitere Literatur hierzn vgl. H. Mark (100), S. 509, Anm. 57.
- 114. V. Goldschmidt, Index der Kristallformen der Mineralien I. Bd. Berlin 1886.
- 114a. -, Über Projektion und graphische Kristallberechnung. Berlin 1887.
- 115. G. FRIEDEL, Lecons de Cristallographie. Paris 1926.
- F. Rinne, H. Hentschel, sowie E. Schiebold, Zum Feinbau von Anhydrit und Schwerspat. Zeitschr. f. Krist. 1925, 61. Bd., S. 164.
- JARL A. WASASTJERNA, Die Struktur des Anhydrits. Der Bau der Sulfatgruppe. Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. 1925, Bd. II, S. 26.
- 118. K. Weissenberg, Der Aufbau der Kristalle. I. Mitt.: Die Systematik der Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum. II. Mitt.: Atomgruppen im Kristall und ihre physikalische Bedeutung. Zeitschr. f. Krist. 1925, 62. Bd., S. 13 u. 52.
- 119. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Berlin 1918.
- R. W. G. WYCKOFF, The analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. Carneg. Instit. Washingt. Publ. 318, 1922.
- W. T. ASTBURY und KATHLEEN YARDLEY, Tabulated Data for the Examination of the 230 Space-Groups by homogeneous X-Rays. Philos. Transact. Roy. Soc. London (A) 1924, 221. Bd., S. 221.
- 122. P. ROSBAUD in H. MARK (100).
- M. v. Laue, Lorentzfaktor und Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Ringen. Zeitschr. f. Krist. 1927, 64. Bd., S. 115.
- 124. R. W. G. WYCKOFF, An Outline of the Application of the Theory of Space Groups to the Study of the Structures of Crystals. Am. Journ. of Sc. 1921, 1. Bd., S. 127.
- 125. R. G. Dickinson und A. L. Raymond, The Crystal Structure of Hexamethylenetetramine. Journ. Am. Chem. Soc. 1923, 45. Bd., S. 22.

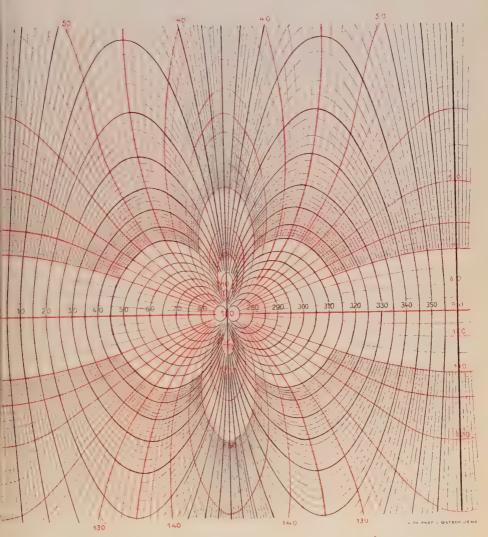
- 126. Vgl. P. P. EWALD (103) S. 287; dort auch eine kurze Übersicht über die Kontinuumstheorien der Röntgeninterferenzen (S. 284/286).
- 127. Eine Zusammenfassende Darstellung des Compton-Effekts und seiner Bedeutung für die Röntgenstrahlenstreuung in Kristallen s. H. Kallmann und H. Mark, Der Compton'sche Streuprozeß. Ergebnisse d. exakt. Naturw. 1926, V. Bd., S. 267.
- 128. Vgl. H. MARK (100).
- L. Vegard, Die Struktur der Kristalle von NaBrO<sub>3</sub> und NaClO<sub>3</sub>. Zeitschr. f. Phys. 1918, 18. Bd., S. 379.
- 130. E. Schiebold und G. Sachs, Graphische Bestimmung der Gitterorientierung von Kristallen mit Hilfe des Laueverfahrens. Gesetzmäßiges Wachstum von Aluminiumkristallen bei der Rekristallisation. Zeitschr. f. Krist. 1926, 36. Bd., S. 34.
- 131. G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie. II. Aufl. Leipzig 1921.
- 132. G. Sachs und E. Schiebold, Über die Gitterlagen in deformierten Metallkristallen und Kristallhaufwerken. Die Naturw. 1925, 13. Bd., S. 964.
- F. Wever, Über die Walzstruktur kubisch kristallisierender Metalle. Zeitschr. f. Phys. 1924, 28. Bd., S. 69.
- K. Weissenberg, Statistische Anisotropie in kristallinen Medien und ihre röntgenographische Bestimmung. Ann. d. Phys. 1922, 69. Bd., S. 409.





Kurven 90°- $\alpha$ = konst. (rot) und 90°+ $\bar{\phi}$ = konst. (schwarz) beim feststehenden photographischen Film parallel zur Drehachse. Senkrechter Einfall des Primärstrahles. (Nach S. Rösch).

Fig. 35



Kurven ρ-konst. (rot) und 180°+φ-konst. (schwarz) beim feststehenden photographischen Film parallel zur Drehachse. Senkrechter Einfall des Primärstrahles. (Nach S. Rösch).

Fig. 36



## Allgemeines.

# Bericht über die 12. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1926 zu Duisburg.

Das Programm der Tagung von 1926 umfaßte die Exkursionen ins Gebiet des Laacher Sees, anschließend die eigentlichen Sitzungstage in Duisburg und schließlich die Veranstaltungen danach.

An den von Herrn Brauns in vorzüglicher Weise organisierten und persönlich geleiteten Wanderungen am 13., 14. und 15. September nahmen bereits über 40 Mitglieder teil, denen so unter berufenster Führung die Kenntnis des jüngsten deutschen Vulkangebietes vermittelt wurde. Neben Herrn Brauns ist die Gesellschaft Herrn Pater Dr. Michael Hopman von der Abtei Maria Laach zu Dank verpflichtet.

Der Einladung des Herrn Aulich selbst waren trotz der exzentrischen Lage von Duisburg rund 75 Mitglieder und Gäste gefolgt.

Die Tagung wurde am 16. September eröffnet durch Begrüßungsworte des Vorsitzenden, Herrn Rinne, des Geschäftsführers der Tagung, Herrn Aulich, und des Leiters der die Versammlung in ihren Räumen beherbergenden Hüttenschule, Herrn Oberstudiendirektors Mexer.

Sodann gedachte der Vorsitzende der im letzten Jahr verstorbenen Mitglieder, deren Andenken die Versammlung durch Erheben ehrte. Es waren die Herren:

Dr. Gustav Adolf Stephan, Chemiker, Dahlhausen (Ruhr).

Dr. M. von Königslöw, Bergrat und Bergschuldirektor, Siegen.

Dr. F. Krantz, Bonn a. Rh.

Dr. H. BAUMHAUER, Professor, Freiburg (Schweiz).

Es folgten dann die wissenschaftlichen Sitzungen, über die im folgenden in Autoreferaten der Vorträge berichtet wird.

Die Geschäftssitzung fand am 16. September 3<sup>25</sup> nachmittags unter Vorsitz von Herrn Rinne in Anwesenheit von ca. 55 Mitgliedern statt. Nach der Feststellung der ordnungsmäßigen Einberufung berichten:

- 1. Herr Ramdohr über die Mitgliederbewegung. Es sind ausgeschieden 15 Mitglieder (4 Todesfälle, 11 durch Austritt), neu eingetreten 55 Mitglieder, so daß der Mitgliederbestand jetzt 490 ist.
- 2. Herr Thost über die Kassenverhältnisse.

Die Kosten der Fortschritte werden nicht entfernt mehr durch die Mitgliedsbeiträge gedeckt; stets hat die Notgemeinschaft in dankenswerter Weise nicht unbedeutende Zuschüsse geleistet. Um die Höhe dieses Zuschusses zu verringern und zugleich um die Gesellschaft finanziell unabhängiger zu machen, schlägt der Schatzmeister eine Erhöhung des Beitrages für 1927 auf 10 M. vor. Die Versammlung stimmt einstimmig zu.

- 3. Herr Rinne über die Wahl des Ortes der nächsten Tagung. Da vor der Festsetzung des Ortes der nächsten Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte eine Entscheidung untunlich ist, wird diese Angelegenheit dem Vorstand überlassen.
- 4. Herr Rinne berichtet über die Einladung der Mineralogical Society zu ihrer Jubiläumstagung (dem Programm der Duisburger Tagung war ein Auszug aus der Einladung beigelegt) und wird von der Versammlung beauftragt, der Mineralogical Society dafür zu danken.
- 5. Herr Johnsen über seine Tätigkeit im Damnu.
- 6. Herr Lehmann-Halle über das Ergebnis der Kassenprüfung, auf Grund dessen dem Schatzmeister Entlastung erteilt wird.

Am Schluß spricht der Vorsitzende dem Geschäftsführer der Tagung, dem Schatzmeister und dem Schriftführer den Dank der Gesellschaft aus.

Am Freitag, 17. September nachmittags besuchten 27 Mitglieder die Kruppsche "Friedrich-Alfredhütte" in Rheinhausen, gleichzeitig 19 weitere die "Rheinischen Stahlwerke Duisburg-Meiderich".

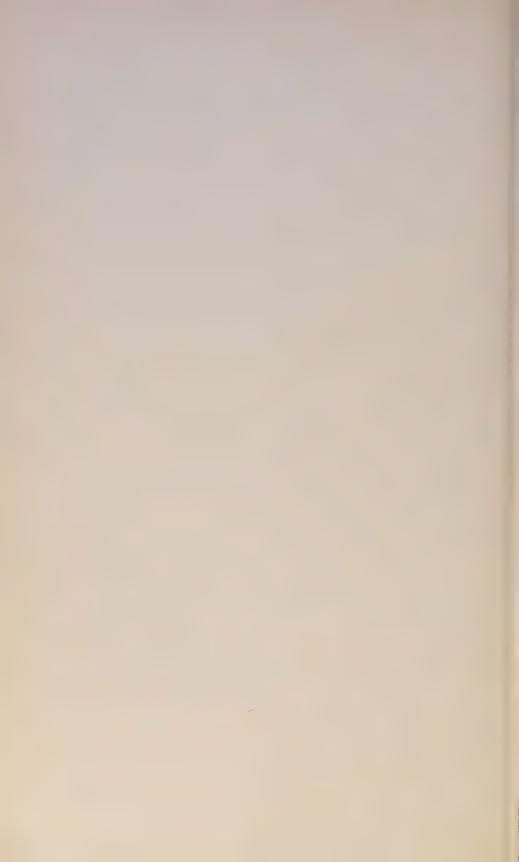
Am Sonnabend, 18. September vormittags war 25 Herren Gelegenheit geboten, das Eisenforschungsinstitut-Düsseldorf zu besichtigen.

Gleichzeitig konnten 19 Mitglieder in kleinen Gruppen Zechen der Gutehoffnungshütte-Oberhausen befahren.

Am Sonnabend nachmittag führte Herr Bergassessor Dr. Kukuk durch die Sammlungen der Berggewerkschaftskasse in Bochum und gab einen Überblick über die Entstehung der Bergschule und der Sammlungen.

Allen Werksleitungen und allen Herren, die die Besichtigungen führten oder unterstützten, sei hierdurch nochmals der Dank der Gesellschaft ausgesprochen.

Die XIII. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im Jahre 1927 soll in Breslau stattfinden. Geschäftsleitung: Prof. Dr. L. Milch. Adresse: Mineralogisches Institut der Universität Breslau, Schuhbrücke 38/39.



#### Bericht über die Exkursionen.

Am Sonntag Abend hatte sich bereits eine stattliche Anzahl der Teilnehmer in den Räumen der Lese- und Erholungsgesellschaft eingefunden und konnte hier die letzten Mitteilungen über die Ausführung der Exkursionen entgegennehmen. Die Zahl der Teilnehmer an der Erkursion betrug 43.

13. September.

Am Montag 605 führte uns der Zug über Brohl bis zur Haltestelle Bad Tönnisstein; hier gab der Exkursionsleiter einen kurzen Überblick über die geologische Entwicklung des Gebietes, dessen Untergrund durch das gefaltete und von zahllosen Quer- und Längsverwerfungen durchsetzte Unterdevon gebildet wird. An der Einmündung des Tales wurde der anstehende Traß besichtigt und die Möglichkeiten seiner Entstehung erörtert.

In Burgbrohl konnten wir auf freundliche Einladung von Herrn Josef Lürges dessen Kohlensäurewerk besichtigen von den auf Spalten im Devon aufsteigenden und durch Bohrlöcher erschlossenen Quellen an bis zu dem großen Lager der mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Stahlbomben. Die sich aufdrängenden Fragen nach der Herkunft der ungeheuren Mengen von Kohlensäure — bringt doch ein einziges Bohrloch über 900 Tonnen im Jahr —, ihre chemische Reinheit können z. T. nicht anders beantwortet werden als mit der allgemeinen Auskunft: Entgasung des Erdinnern bei erstaunlich vollständiger fraktionierter Destillation. Ein von Herrn Lürges gebotenes und mit Dank angenommenes Frühstück kam besonders denen zu statten, die wegen der frühen Stunde mit leerem Magen von Bonn abgefahren waren.

Die Wanderung führte zunächst zu den Kunksköpfen; auf dem Wege dahin wurde auf Vorkommen von tertiärem Basalt bei Burgbrohl und die Terassenbildung hingewiesen. Eine in dem Löß eingelagerte Schicht schwarzer vulkanischer Asche ist nach ihrem Inhalt noch zu untersuchen. Wurfschlacken in jeder Form, Schweißschlacken, Lavakrotzen konnten in den guten Aufschlüssen betrachtet werden. Sie werden benutzt als Bau-

steine, Grotten in Gärten, Beton und Wasserreinigung.

Auf dem Wege nach Wassenach tritt wieder das Unterdevon zutage, um bald unter der Überschüttung der grauen Trachytsande, dem jüngsten

Auswurfsmaterial des Laacher Sees, zugedeckt zu werden.

Nachdem von dem Lydiaturm der erste Überblick über den Laacher See gewonnen war, gab der Exkursionsführer an der Aussichtsstelle bei Gasthaus Waldfrieden Erläuterungen über die Entstehung des Sees und seiner vulkanischen Umgebung. Er vertritt die Ansicht, daß eine Einsenkung bereits vorhanden war, als die Ausbrüche der trachytischen Bimsteine erfolgten, da Lavaströme z. B. die vom Veitskopf, an dem wir danach vorüberwanderten, nach dem See hin und bis zu dessen ehemaligem Spiegel geflossen sind; daß die Einsenkung in ihrer Anlage durch die Tektonik des unmittelbar an dem Einbruch der Neuwieder Bucht gelegenen Gebietes bedingt, nicht durch vulkanische Explosion entstanden sei; daß die Ausbruchsstellen der weißen Bimsteine in Randgebieten außerhalb der Umwallung gelegen haben, während die jüngeren grauen Trachytsande an mehreren Stellen innerhalb des Seebeckens ausgebrochen seien und der See vertieft wurde. In einer Abhandlung "Die Entstehung des Laacher Sees, auf einer Tageswanderung besprochen") hat er diese Ansicht näher begründet.

In den grauen Trachytsanden, die in der großen Hauptmasse aus hauynführendem "Laacher Trachyt" bestehen, finden sich zerstreut die Auswürflinge aller Art, durch die das Laacher Seegebiet als Fundstelle seltener Mineralien und Gesteine berühmt geworden ist. Eine solche liegt an dem Straßeneinschnitt des Weges nach Glees, wo wir u. a. injizierte Schiefer gesammelt haben; eine andere auf den Feldern am Waldrand oberhalb Glees, wo insbesondere "Laacher Trachyt" mit ungewöhnlich großen Biotittafeln, Augit- und Olivinkristallen, aber auch kristalline Schiefer, Cancrinitsyenit u. dgl. zu finden sind. An unserer verhältnismäßig geringen Ausbeute sind die schuld, welche die Felder so gründlich abgesucht haben. Zum Besuch des Hüttenberges bei Wehr, wo kristalline Schiefer neben vielen anderen Auswürflingen immer mit Sicherheit zu finden sind, fehlte die 'Zeit.

Nach kurzer Stärkung im Bierlokal des Hotels Maria Laach wurde unter Führung von Pater Dr. MICHAEL HOPMANN das Kloster besichtigt, dessen großzügige, moderne Einrichtung und künstlerische Ausgestaltung allgemeine Bewunderung fand.

Bei fortgesetzter Wanderung hatten wir das Glück in der Grube am Wege nach Bell außer Cordierit-, Fleckschiefern und manchen anderen einen Auswürfling zu finden, der ganz ungewöhnlich reich war an Kristallen von rosa Zirkon, farblosem Nosean (nach einer trigonalen Achse gestreckte Durchkreuzungszwillinge), Augit, anscheinend auch Orthit und so groß, daß fast jeder Teilnehmer einen Anteil erhalten konnte. Solche Auswürflinge gehören zu den größten Seltenheiten, und wir können dem Finder nachfühlen, daß es ihm schwer angekommen sein mag, sich davon zu trennen.

Mit einem letzten Blick auf den See und seine waldbedeckte Umwallung nahmen wir Abschied von diesem einzigartigen Landschaftsbild und wanderten an dem künstlichen Abfluß des Sees vorbei durch die Lavafelder zu dem Tagebau Michels. Während an den meisten Stellen die Niedermendiger Lava unterirdisch abgebaut wird, geschieht hier der Abbau in einem Tagebau, indem die überlagernden Bimsteine abgeräumt werden. Viele Schächte mit altertümlichen Göpelwerken und modernen, elektrisch betriebenen Kranen gestatteten unterwegs schon einen Einblick. Hier lagern über dem Lavastrom, von diesem durch geringmächtigen Löß getrennt, in dicker Mächtigkeit weiße Bimsteine, in die große Bomben von Basalt und Devonschiefer eingeschlagen waren, geschichtet, wie sie

<sup>1)</sup> Rheinische Heimatbücher 1922, Verlag von Dr. Cohen in Bonn.

aus der Luft niedergefallen sind, von dichten Britz-(feine Asche)Bändern unterbrochen. Alles dies, das Fehlen so mächtiger Lagen von weißem Bimstein innerhalb der Seeumwallung, die z. T. mehrere chun großen Bomben sprechen dafür, daß in dieser Gegend, außerhalb der Seeumwallung, Ausbruchsstellen der weißen Bimsteine liegen. Herr HERBERT MICHELS, Inhaber der Firma, hat uns hierbei begleitet.

Nach der Ankunft in Niedermendig suchte zuerst jeder das ihm zugewiesene Quartier in einem der 6 Gasthäuser auf, danach vereinigten wir uns im Gasthaus "Zur Erholung" zu gemeinsamem Abendessen.

#### 14. September.

Am anderen Morgen führte uns der Zug 704 nach Mayen, von hier durch die ausgedehnten Lavafelder, unter ausgiebiger Gelegenheit zum Sammeln von Einschlüssen auf den Gipfel des Ettringer Bellerberges, wo der Exkursionsführer bei klarer Aussicht einen Überblick über die geologische Entwicklung des weiten Gebietes geben konnte, während ohne besondere Erläuterung zu sehen war, daß der Gipfel einen Teil des Kraterrandes bildet, der an zwei Stellen durch ausgeflossene Lavaströme zerrissen war. Der Hochsimmer dagegen ist das Modell eines Vulkanberges, der durch Ausbruch von nur einem Lavastrom hufeisenförmige Gestalt erhalten hat, wie von unserem Aussichtspunkt aus gut zu sehen war. Alle diese Lavasteine gehören zur Gruppe der Leucit- Nephelinbasanite- und Tephrite.

Der Weg führte nun weiter durch Ettringen an den Hohestein (auch Forstberg genannt) vorbei, an dessen Fuß aus vulkanischem Schlackensand Augitkristalle und Biotittafeln gesammelt wurden, zu den Tuffsteinbrüchen der Rodderhöfe. Der Tuffstein ist reich an Brocken von leucitreichem Phonolith, daher Leucitphonolithtuff genannt; er ist das besondre Fundgebiet für Alkalisyenite, Calcitsyenit und Calcitpegmatit, zu deren erfolgreichem Sammeln aber mehr Zeit gehört als uns zur Verfügung stand, besonders da wegen der schlechten Zeitverhältnisse die Abbautätigkeit fast ganz ruhte. Vor dem Krieg waren hier und in den Steinbrüchen bei Mayen und Niedermendig ebenso viel 1000 Arbeiter beschäftigt wie jetzt 100. Der Ettringer Tuffstein ist einer unserer besten Bausteine; bei dem Bau der geologischen Landesanstalt ist er zum ersten Mal in Berlin im großen verwendet worden, seitdem bei manchem der Bier- und Weinpaläste und vielen anderen Gebäuden, insbesondere in den Rheinlanden.

Das nächste Ziel war Rieden. Auf dem Wege dorthin war Riedenit in vielen Blöcken zu finden, am Fuße des Burgberges wurde der hier anstehende Noseanphonilith geschlagen, am Schorenberg der gangartig auftretende noseanreiche Schorenbergit.

Nach kurzer Mittagsrast im Gasthaus Leich wurde der in einem Steinbruch jetzt gut aufgeschlossene schöne "Leucitophyr" oder Selbergit gesammelt, darunter ein Handstück mit dem größten bisher hier gefundenen Noseankristall, mit einem Durchmesser von vielleicht 10 cm. Hiernach führte Pater Dr. Hopmann zu dem gangförmig im Tuff auftretenden dichten Leucit-Nephelintinguait, der auch auf den benachbarten Feldern in Menge herumliegt.

In strammem Marsch wurde das Endziel des heutigen Tages, der Schellkopf bei Brenk, noch zeitlich genug erreicht, daß der Durchbruch des Noseanphonolith durch den devonischen Schiefer gesehen und von diesem alkalireichsten Gestein nach Belieben gesammelt werden konnte. Dabei wurden auch Handstücke mit Krusten von Phillipsit und schönen Kalkspatkristallen gefunden.

Um 6 Uhr führte uns der Zug über Brohl nach Bonn; hier an 839.

15. September.

Dieser Tag war dicht besetzt, es galt mit der Zeit haushalten. 8<sup>36</sup> brachte uns der Zug nach Rolandseck, von wo aus der Rodderberg bestiegen wurde, dessen vulkanischer Ausbruch in die Zeit zwischen Ablagerung des älteren und jüngeren Löß fällt und der hiernach, wie nach seinem Gestein, Leucit-Nephelinbasalt, zum Laacher Seegebiet gehört. Die Gesteine des gegenüberliegenden Siebengebirges enthalten kein Korn Leucit. Von dem Gipfel gab der Exkursionsführer einen Überblick über die geologische Entwicklung der weiten Gegend, Bildung der niederrheinischen Bucht, Entstehung des Siebengebirges, des Rheintals, des Rodderbergs.

Mit der Elektrischen von Mehlen nach Bonn zurückgekehrt, vereinigte uns um 1<sup>30</sup> ein gemeinsames Mittagessen an blumengeschmückter Tafel im Gartensaal der Lese, wobei auch die Damen teilnahmen und Herr Geheimrat Steinmann, Prof. Cloos und Pfeiffer uns durch ihre Gegenwart erfreuten. Herr Prof. Milch dankte in herzlichen Worten dem Exkursionsführer, worauf dieser in seiner Antwort, unter Begrüßung der Gäste, den Wunsch aussprach, daß, wie die Exkursionen einen starken geologischen Einschlag gehabt haben, so auch die Mineralogie mit Geologie wie mit Chemie und Physik immer in enger Fühlung bleiben möge. Im Namen des Naturhistorischen Vereins überreichte Herr Oberbergrat Dr. Arlt allen Anwesenden die eben erschienene Schrift "Die Laacher Landschaft", worin u. a. R. Brauns die Bedeutung des Laacher Sees in mineralogischer und geologischer Hinsicht behandelt hat. Vieles von dem, was während der Exkursion gesagt und nicht gesagt werden konnte, ist hier in aller Kürze zusammengefaßt.

Nach dem Essen reichte die Zeit zur Abfahrt des Zuges nach Duisburg (6<sup>38</sup>) noch zum Besuch des Mineralogischen Institutes und Besichtigung der zu dieser Tagung besorgten Ausstellung von Laacher Gesteinen und Mineralien, die übrigens in dieser Form bis auf weiteres zusammenbleiben und Fachgenossen zugänglich sein sollen.

Das gute Gelingen aller geplanten Unternehmungen war durch das herrliche Wetter wesentlich begünstigt.

R. Brauns.

## Autoreferate.

### Systematik der 32 Symmetrieklassen der Kristalle.

Von

F. BECKE, Wien.

Veranlassung zu dem Vortrag bot ein Bericht von L. J. SPENCER im Miner. Magazine Juni 1925. Hier beklagt der Autor mit Recht den Mangel an Übereinstimmung in der Benennung und Bezeichnung der 32 Symmetrieklassen der Kristalle. In der Tat herrscht nicht einmal in der deutschen Literatur Übereinstimmung. Eine systematische Tabelle geht auf Fedorow zurück, wurde von P. GROTH in die 3. Auflage der Physikalischen Kristallographie 1895 aufgenommen und stark verbreitet. Eine zweite Tabelle erscheint in Schoenflies' Buch: Kristallsysteme und Kristallstruktur 1891 S. 255 als eine dem Bedürfnis der Mineralogen entgegenkommende Systematik neben der streng mathematischen Ableitung. Diese Gruppierung (eine nicht viel abweichende findet sich schon bei B. MINNIGERODE, Bd. V N. Jahrb. f. Min. 1887 und bei Th. LIEBISCH, Grundriß der Phys. Krist. 1896) wurde u. a. von W. Voigt im Lehrbuch der Kristallphysik 1910 benützt, auch HILTON und WYCKOFF sind ihr zum Teil gefolgt. Die beiden Tabellen unterscheiden sich hauptsächlich in der Einstellung der beiden Klassen: Trigonal-bipyramidal (ohne Vertreter) und Ditrigonal-bipyramidal (Benitoit), welche FEDEROW-GROTH ins trigonale, SCHOENFLIES-VOIGT ins hexagonale System einreihen.

Aus guten pädagogischen Gründen hat G. TSCHERMAK (Mineralogie, 6. Aufl. 1904) die letztere Systematik aufgenommen und in ansprechender Weise durchgebildet. Er stellt fünf einfachste Stufen der Symmetrie auf, die I. dem Mangel jeder Symmetrie, II. dem Symmetriezentrum, III. der zweizähligen Deckachse, IV. der Spiegelebene, V. der Kombination von II, III, IV entsprechen. So erhält man 5 Klassen, I und II dem triklinen, III—V dem monoklinen Kristallsystem entsprechen. Durch Kombination dieser 5 einfachsten Fälle mit einer vertikalen 2-, 3-, 4-, 6-zähligen Deckachse erhält man 3 Klassen des rhombischen, je 5 Klassen des trigonalen, tetragonalen, hexagonalen Systems. Legt man die 3-zähligen Achsen der 5 trigonalen Klassen, viermal wiederholt, in die Körperdiagonalen des

Würfels, so entstehen die 5 Klassen des tesseralen Systems.

Dann bleiben noch 4 Klassen übrig: tetragonal disphenoidisch und skalenoedrisch, und trigonal und ditrigonal bipyramidal, welche leicht mit den Stufen Tetragonal I und IV, Hexagonal I und IV in Beziehung gebracht werden können, indem man von den monopolar angeordneten gleichen Flächen der Stufen I und IV je die Hälfte durch die parallelen Gegenflächen ersetzt. Diese 4 Klassen können aber auch unmittelbar charakterisiert werden durch eine 4- und 6-zählige Inversionsachse ohne weitere Symmetrie, und durch Kombination mit Spiegelebenen vertikaler Lage in der Zahl 2 und 3.

Die durchgreifende Gliederung in 5 bzw. 7 Vertikalreihen entsprechend den einfachsten Symmetriestusen einerseits, in 6 Horizontalreihen, entsprechend den 7 Kristallsystemen andererseits, liefert eine gut übersehbare, leicht einprägsame, zweidimensionale Anordnung, welche die wichtigsten (wenn auch nicht alle) Beziehungen der 32 Kristallklassen zur Anschauung

bringt, was der Vortragende des näheren ausführte.

Sie bringt auch die beiden trigonotypen Klassen in die richtige Position, ins hexagonale System, wohin sie gehören nach der allein möglichen Fundamentalform: hexagonales Prisma mit Endfläche, nach Spaltbarkeit, Elastizität, Symmetrie der Laue'schen Interferenzmuster. Dagegen lassen die 5 Klassen des trigonalen, besser rhomboedrischen, Systems als Fundamentalform auch das Rhomboeder zu, zeigen in bezug auf Spaltbarkeit, Elastizität, Symmetrie der Lauebilder untereinander die innigsten Beziehungen. Auch bezüglich der möglichen Kristallstrukturen zeigen die beiden trigonotypen Klassen ihre Zugehörigkeit zum hexagonalen System.

#### Diskussion zum Vortrag Becke.

F. RINNE. Nach meinen Erfahrungen ist keine Systematik der 32 Kristall-klassen für die Einführung in die Kristallformenlehre so geeignet, wie die Gruppierung dieser Klassen nach steigender Symmetrie auf Grund ihrer Ableitung aus den 5 Urformen Pedion, Pinakoid, Sphenoid, Doma, Prisma, sowie deren 2-, 3-, 4-, 6 zähliger, sowie oktantenweiser (naturgemäß 3 zähliger) Wiederholung in gyrischem (einfachem) und gyroidischem (Drehspiegelungs-) Rhythmus. Bezeichnet man zwecks Abkürzung die 5 Urformen mit p, pi, s, d, m und kennzeichnet man den Rhythmus durch die Zahlen 2, 3, 4, 6, bzw. (im Drehspiegelungsfall) durch 4 (gesprochen vier Strich) und 2 · 3 (zwei mal drei Strich) so ergibt sich das folgende, besonders einfache Schema 1) (s. S. 291).

Bei Verwendung der beim kristallographischen Unterricht unentbehrlichen stereographischen Projektion stellt obiges Schema erfahrungsmäßig eine außerordentlich leichtfaßliche Methode dar.

Was die Bezeichnung zunächst der Kristallsysteme anlangt, so erscheint

a) Die Leerstellen erklären sich durch bereits vollzogene Ergebnisse, so ist 2p = s und 2pi = m. Entsprechendes gilt für die gyroidischen Rhythmen.
 b) In der hexagonalen Reihe bedeutet 2·3, daß der gyroidische Rhythmus doppelten Umlauf mit sich bringt. Diese 2·3 = 6-Fältigkeit spricht für Unterbringung von 2·3p und 2·3d im hexagonalen System.

Plan der 32 Kristallklassen.

	I. Gyrische Herleitung					II. Gyroidische Herleitung	
Baustufen	1. Pediale Stufe	2. Pinakoidale Stufe	3. Sphenoidische Stufe	4. Domatische Stufe	5. Prismatische Stufe	1 a. Pediale Stufe	3a. Sphenoidische Stufe
Urformen Triklines und monoklines System	p	pi	S	d	m		
Zweizähliger Rhythmus der Urformen							
Rhombisches System			2 s	2 d	2 m		
Dreizähliger Rhythmus der Urformen							
Trigonales System	3 p	3 pi	38	3 d	3 m		
Vierzähliger Rhythmus der Urformen							
Tetragonales System	4 p	4 pi	4 s	4 d	4 m	<u>4</u> p	<u>4</u> d
Sechszähliger Rhythmus der Urformen							
Hexagonales System	6 p	6 pi	6 s	6 d	6 m	2.3 p	2.3 d
Oktantenweiser dreizählig. Rhythmus der Urformen				a			
Reguläres System	rp	rpi	rs	rd	rm		

mir die Durchführung des Gebrauches der ja schon fast völlig eingebürgerten Benennungen Triklin, Monoklin, Rhombisch, Trigonal, Tetragonal, Hexagonal, Regulär das Gegebene. Hinsichtlich der Untergruppen sind nach meinem Dafürhalten zwei Umstände hinsichtlich der zur Kennzeichnung zu verwendenden Ausdrücke gleich bedeutsam a) die Charakterisierung der Herleitungsweise; b) das allgemeine Formenergebnis dieser Herleitung. In ersterer Hinsicht gibt das obige Schema bereits das Nötige in der gewählten Abkürzungsform, wie z. B. in der Reihe 3 p, 3 pi, 3 s, 3 d, 3 m, in Worten:

3p = trigyrisch pediale Klasse

3 pi = trigyrisch pinakoidale Klasse

3s = trigyrisch sphenoidische Klasse

3 d = trigyrisch domatische Klasse

3 m = trigyrisch prismatische Klasse.

Entsprechend würde es bei den sonstigen nicht regulären Klassen sein. Im regulären System wären die einschlägigen, einfachen Kennzeichnungen der Herleitung folgende: rp = regulär pediale Klasse, rpi = regulär pinakoidale Klasse usw.

Die erzeugenden Symmetrieverhältnisse werden dabei unmittelbar klar; der gewonnene, volle Symmetriegehalt — z. B. das Hinzutreten einer horizontalen Symmetrieebene bei der Klasse 6 pi zu der erzeugenden Symmetrie (Symmetriezentrum und Hexagyre) — wird (bei Betrachtung der zugehörigen stereographischen Projektion) ohne weiteres ersichtlich.

Hinsichtlich der Klassenkennzeichnung auf Grund des Formenergebnisses liefert der allgemeine Fall den zweckmäßigen Anhalt, wie z. B. im trigonalen System 3p = trigonalpyramidale Klasse, 3pi = rhomboedrische

Klasse usw.

Ein Nutzen der Heraushebung des allgemeinen Falles liegt im übrigen darin, daß es auch für den Anfänger unter Benutzung der 7 charakteristischen Lagen im Urbauteil, also des entsprechenden sphärischen Dreiecks in der stereographischen Projektion, ein Leichtes ist, aus dem 7., allgemeinen Fall durch Wandernlassen der figurativen Punkte in die sechs sonstigen Lagen (in die Ecken und auf die Seiten des sphärischen Dreiecks) gemäß der herrschenden vollen Symmetrie die speziellen Formen der Kristallklasse abzuleiten.

Ich gestatte mir den Antrag zu stellen, eine vom Vorstand unserer Gesellschaft einzusetzende Kommission damit zu beauftragen, die Angelegenheit der kristallographischen Bezeichnungen zu beraten und über das Ergebnis auf der nächsten Versammlung der D. M. G. zu berichten. Das Ziel wäre dabei, zunächst in den deutsch geschriebenen Lehrbüchern und Abhandlungen eine Einheitlichkeit zu erzielen. (Der Antrag wurde einstimmig angenommen.)

# Einflüsse grob-mechanisch zerteilter Fremdstoffe auf die Kristallisation.

Von

F. BERNAUER, Charlottenburg.

Bei der Untersuchung kolumbianischer sog. Smaragd-"Drillinge", die wohl als Kontaktmineralien in kohligen Kreideschiefern (dem Nebengestein der smaragdführenden gangartigen Kalkspatmassen) gebildet wurden, lassen sich mancherlei Störungen der Kristallisation erkennen.

1. Wirkungen relativ langsamer Strömungs- oder Diffusionsbewegungen sind angedeutet durch bevorzugtes Wachstum an den Kanten. Hier ist das Konzentrationsgefälle am stärksten; bei großer Zähigkeit bzw. hoher Konzentration erfolgt hier die Weiterkristallisation rascher als der seitliche Diffusionsausgleich innerhalb der Lösung. Daher eingetiefte Flächen, oft nachträglich ausgeätzt, weil die im Wachsen nachhinkende "Füllmasse" nicht ganz so "massiv" aufgebaut ist, wie das den Kanten entsprechende "Gerüst".

2. Die Anziehungs- bzw. Richtkräfte des Kristalls selbst bringen es mit sich, daß die Kanten öfters ausgefurcht sind, anschließend an primäre Einlagerungen von Fremdstoffen in den Grenzen der einzelnen Zuwachspyramiden. An diesen Grenzen entstehen beim Wachsen "tote Winkel", denn die genau im Schnittpunkt zweier Flächen einzufügenden Kristallbausteine setzen das Vorhandensein der rechts und links halb-rückwärts liegenden Nachbarn ihrer eigenen Anwachsschicht voraus. Überstürztes Wachstum hinterläßt hier Lücken, bzw. es erlaubt Ansammlung von Fremdstoffen; die Verwitterung schafft hier Furchen. (Beispiele: Smaragd, Fluorit, Piperonal.) Auch an den "Begegnungslinien" strahliger Kristallisation häufen sich die Fremdstoffe (Vanillin).

3. Die meisten in der Kristallisationsbahn liegenden Fremdkörper verhalten sich anders. Die Adhäsion der Lösung am Kristall schafft bei nicht zu raschem Wachstum zwischen die wachsende Kristalloberfläche und die Fremdkörper eine Flüssigkeitsschicht, die sich dauernd erneuert und so den Fremdkörper vor sich herschiebt. Je rascher das Wachstum, je spitzer die Zuwachspyramide, desto seltener kommt dies zur Auswirkung, desto zahlreicher sind die Einschlüsse. (Beispiel: Smaragd, Chiastolith, Benzophenon.)

4. Die vor der Kristallisationsfront hergeschobenen Stoffe hinterlassen Störungslinien, Kanäle, zum Teil von negativen Kristallflächen be-

grenzt. Sie stehen im allgemeinen senkrecht zu den Kristallflächen, können aber durch Strömungen usw. flexurartig abgebogen sein. Die Zuwachspyramide einer jeden Fläche zerfällt so in eine Schar von annähernd parallelen Fasern oder Stengeln, die seitlich mit ihren Raumgittern nicht mehr in vollkommener Weise aneinander passen.

5. Dies erklärt die eigenartigen Polarisationserscheinungen, parallele bunte Zickzackbänder (sog. "Moiree"), die quer zur Faserrichtung verlaufen und beim Drehen des Mikroskoptisches sich verschieben. Ein Schliff, der nicht genau || zur Faserrichtung verläuft, verhält sich wie eine Kombination zweier Quarzkeile, die mit nicht genau parallelen Schwingungsrichtungen übereinandergelegt sind und gemeinsam zwischen + Nikols ge-

dreht werden; man sieht wandernde bunte Streifen.

6. Ähnliche Polarisationsbilder liefern die "optisch gedrillten" Faseraggregate, wie gewisser Chalcedon, Cholesterin u. a. Die auch hier erkennbare Verschiebung der Zickzackbänder beim Drehen des Mikroskoptisches ist wiederum durch die Überlagerung optisch nicht genau paralleler Elemente bedingt, die Bänderung selbst aber durch wirkliche Drillung verursacht, die sich aus den Achsenbildern ergibt. Die Faserung wird besonders deutlich durch den sog. Pseudopleochroismus bewiesen; während wir aber beim Smaragd noch eine zusammenhängende Kristallmasse hatten mit vielen annähernd parallelen Kanälen, ist hier das Ganze in mehr selbständige, weniger zusammenhängende Stengel und Fasern aufgelöst, die eigene Kristallumrisse auszubilden scheinen. Soweit hier enantiomorphe, einseitig verdrehte Formen auftreten, können die Elementarkristalle mit diesen Flächen sich aneinander fügen und so zu spiralig gerundeten Aggregaten Anlaß geben. Die Ganghöhe dieser Windungen hangt von der Größe der Teilkristalle ab und sinkt, wenn zunehmende Unbeweglichkeit der Lösung bzw. Schmelze (zähe Zusatzstoffe oder Unterkühlung!) diese Größe vermindert. Bis zu welchem Grade auch hier die fasrige Zerteilung der Kristallmasse durch Fremdkörper bedingt ist, bleibt noch fraglich.

## Über dioritische Assimilationsgesteine.

Von

F. K. Drescher, Darmstadt.

Gelegentlich der Frage, ob bei der Bildung dioritischer Gesteine — besonders in den Randzonen granitischer Massive — Differentiations- oder Assimilationsvorgänge angenommen werden müssen, erscheint das Beispiel eines Gesteinvorkommens aus dem Granitmassiv von Strehlen-Friedeberg von Bedeutung.

Dieser Granit gehört der jüngeren, variskischen Generation an; er ist in einem bereits prägranitisch vergneisten Rahmen eingedrungen, der bei den Injektionsvorgängen zum Teil zerbrach und dessen Reste nun als im kleinen diskordante Schollen in der jüngeren Schmelze eingebettet liegen. Die Tektonik dieses Massivs wurde aufgeklärt durch H. CLOOS und seine Mitarbeiter.

Das Vorkommen, welches den folgenden Betrachtungen zugrunde liegt, befindet sich nahe des Steinberges, südlich der alten schlesischen Stadt Neiße in dem südlichen Abschnitt des Massivs und zwar hart am Ostkontakt des Granits gegen metamorphe ± vergneiste Schiefer; diese bilden das Liegende der mächtigen und bunten Serie kristalliner Gesteine, welche sich mit NNO-Streichen an die fossilführenden Schichten des Ziegenhalser Unterdevons anschließen.

In der Nähe der genannten Erhebung des Steinberges verläuft die Massivgrenze. Der Kontakt ist unscharf. Auf einer Strecke von einigen 100 Metern senkrecht zum Streichen der Schiefer lassen sich in der Grenzzone diskordante Glimmerschieferschollen auffinden, die überall die Spuren einer älteren Vergneisung in Form konkordanter Injektionen lit par lit zeigen. Lokal ist die Stoffzufuhr verstärkt. Die lagenweise Anordnung der einer ehemaligen Schichtfläche entsprechenden, feinen Glimmerbänder ist an solchen Stellen fast verschwunden, der Zusammenhang der Biotitlamellen zerstört, und oft deutet nur noch in Kontaktnähe eine schwache Parallelstellung der Biotite die ehemalige Schichtfläche an. Der Charakter des durch vermehrte Stoffzufuhr aus den Schiefern entstehenden gneisgranitartigen Gesteins ist im allgemeinen ziemlich massig.

Die injizierten Schiefer zeigen nun (Bruch Sanner, Naasdorf) etwa 10-80 cm mächtige streng konkordante Einlagerungen, die sich in ihrem makroskopischen Befund stark von den Paraschiefern der engeren Umgebung unterscheiden. Es sind blaugraue, sehr feinkörnige Gesteine, die

hauptsächlich aus Quarz-Feldspatkörnern und dunklem Biotit bestehen. Sie sind schwach schiefrig. Die Schieferungsfläche entspricht der Schichtfläche der umgebenden injizierten Schiefer. Gelegentlich treten in den Einlagerungen größere, zusammenhängende Biotitflatschen auf, die mit den feinkörnigen Partien wechsellagern. Auf Grund des Verbandes ist kein Zweifel darüber möglich, daß hier ein primärer Fazieswechsel in einem hochmetamorphen Sediment — der Wechsel von tonig zu sandig — erhalten geblieben ist.

Das Schliffbild läßt die geringe Schiefrigkeit nur eben angedeutet erkennen. Die Textur gleicht der eines metamorphen Sandsteins. Am stärksten vertreten ist Quarz. Er bildet isometrische, auch eckige Körner, die nur selten schwach miteinander verzahnt sind. Die Anzeichen für Deformationen der Quarze sind ganz gering. Quarzgefügeregelung ( $\alpha'$  || der Trasse der Schieferung) ist schwach. Kataklastische Erscheinungen fehlen ganz. Neben Quarz ist Biotit das herrschende Mineral. Er ist im Gegensatz zu ersterem regelmäßig angeordnet und veranlaßt hauptsächlich die schwache Schiefrigkeit des Gesteins. Plagioklas tritt hinter Quarz und Biotit zurück. Seine Individuen zeigen nie besondere Größe. Zonarer Bau fehlt fast völlig. Nach Lichtbrechung und Auslöschungsschiefer liegt ein basischer Oligoklas mit einem Anorthitgehalt von ca.  $32\,^0/_0$  vor.

Diese feinkörnigen Einlagerungen der injizierten Schiefer setzen nun an mehreren Stellen bandartig in den benachbarten Gneisgranit fort, ohne daß dabei der ursprüngliche Zusammenhang verloren geht, oder eine Auflösung in einzelne Bruchstücke, ein den Schieferlamellen ähnliches Zerfasern, eintritt. Die Veränderungen, die in diesen rings vom Gneisgranit umgebenen Bändern vor sich gehen, sind recht erheblich. Im mikroskopischen Bild überrascht das massenhafte Auftreten großer porphyroblastischer Plagioklase; zwischen und in diesen sind die Reste der Einlagerung, vor allem Quarze, in mitunter zusammenhängenden Pflastern grundgewebsartig erhalten. Die Schieferung ist fast vollkommen verloren gegangen. Die Verteilung der Biotite ist eine andere; an Stelle der gleichmäßigen Anordnung tritt oft eine putzenartige Anhäufung. Im Gegensatz zu den Kalknatronfeldspaten der Einlagerung sind die großen porphyroblastischen Plagioklase fast immer zonar gebaut und zwar herrscht in den untersuchten Schliffen (mit wenigen Ausnahmen gelegentlicher Rekurrenzen) normale Zonenfolge. Die Hüllen sind vorwiegend saurer als die Plagioklase der Einlagerung. Der Anorthitgehalt des Kerns beträgt ca. 38 %, derjenige der Hüllen geht bis 23 % herunter.

Die chemische Zusammensetzung ist in NIGGLIschen Projektionswerten für die Einlagerung: si 324, al 36,5, fm 30, o 15, alk 18,5, k 0,25; für das sich aus ihr entwickelnde Band: si 276, al 37,5, fm 23, c 14,5, alk 25, k 0,25. Danach sind die Werte für al und c annähernd gleich, fm ist im Band gegenüber der Einlagerung stark gefallen, die Alkalien erheblich gestiegen. Die entsprechenden Werte für den das Band umgebenden Gneisgranit sind: si 324, al 40, fm 18, c 18, alk 24, k 0,29, d. h. al ist bei gleicher si Zahl höher, fm geringer, die Alkalien viel stärker vertreten als in der Einlagerung. Die höhere Alkalizufuhr darf unbedenklich auf die Nähe der aktiven sauren Schmelze (Gneisgranitbildung) zurückgeführt werden, deren Einwirkung auf die durch die umgebenden Schiefer besser geschützten Einlagerungen nicht so zur Geltung kommen konnte.

Die Eintragung der Analysenpunkte in ein Becke'sches Si-U-L-Dreieck zeigt den Projektionspunkt für die Einlagerung im oberen Teil des Sedimentfeldes; das sich aus ihr entwickelnde Band liegt aber bereits ziemlich hoch im Eruptivfeld. Der ältere Gneisgranit befindet sich nahe der Grenze von Eruptiv- und Sedimentfeld. Aus ihm sind im Band imprägnativ hauptsächlich L-Basen aufgenommen worden, wodurch der Projektionspunkt des Bandes nach oben verschoben wurde.

Die Erscheinungen, welche sich in der Einflußsphäre des - gegenüber dem Gneisgranit - jüngeren Granits (Steinberggranit) beobachten lassen, zeigen mit den bisher geschilderten Verhaltnissen manches Gemeinsame. Dieser diskordante Granit enthält in der Nähe der injizierten Schieferschollen häufig zahlreiche blaugraue, feinkörnige Einschlüsse von wechselnder Begrenzung, die in der Größe zwischen einer Faust und etwa 2 m3 max. schwanken. Diese Gebilde konnten zunächst unbedenklich für Differentiationserscheinungen - basische Konkretionsfazies, beim Aufsteigen der Schmelze abgesaigerte basische Anteile oder dergleichen — gedeutet werden, um so mehr, als die gleichen Gesteinstypen von quarzdioritischem Habitus im ganzen Gebiet zahlreich auftreten und allgemein in diesem Sinne aufgefaßt wurden. Bei fortschreitendem Abbau ließ sich nun eine Häufung dieser Einschlüsse in der Nähe der die feinkörnigen Einlagerungen enthaltenden Schieferschollen feststellen. Die Vermutung, in den Einschlüssen des Steinberggranits assimilierte Reste dieser Einlagerungen vor sich zu haben, lag daher nahe.

Das Schliffbild zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit den vorhergehenden Gesteinen. Grundgewebe, dunkle Gemengteile, Porphyroblasten, alles läßt die gleichen Verhältnisse erkennen. Infolge der stärkeren Umkristallisation finden sich gelegentlich typische Erstarrungsstrukturen. Eine Abweichung bedeutet die häufige Führung von Kalifeldspat, zum Teil in Form von Mikroklin. Für die Bildung dieses Kalifeldspats scheint durchaus der die Einschlüsse umgebende Steinberggranit verantwortlich zu sein, dessen Kalifeldspatgehalt recht erheblich ist. (Plagioklas: Kalifeldspat = 1:0,9.)

Die Nigglischen Projektionswerte für den Steinberggranit sind folgende: si 427, al 47, fm 11, c 8, alk 34, k 0,41; diejenige für die Analyse des Einschlusses: si 340, al 42, fm 18, c 12,5, alk 27.5, k 0,39.

Der Vergleich mit den Zahlen für die feinkörnige Einlagerung der injizierten Schiefer ergibt, daß die Werte der Einschlüsse sich den jenigen des sie umgebenden Steinberggranits zu nähern suchen und immer zwischen der Einlagerung und dem letzteren liegen! Diese Tatsache erlaubt den wohl sicheren Schluß, daß als Ausgangsmaterial für die Einschlüse jene feinkörnigen Einlagerungen der Schiefer in Betracht kommen. Infolge der Erhöhung aller der Werte, die Feldspatsubstanz bedingen, muß imprägnative Zufuhr von Feldspatmaterial sicher angenommen werden.

Aus all dem geht hervor, daß in den Einschlüssen des Steinberggranits keine Differentiationsprodukte vorliegen, sondern daß ausgesprochene Assimilationsvorgänge das ursprünglich sedimentogene Ausgangsmaterial einem dioritischen Typus anglichen.

In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß südöstlich des Steinberges bei Friedeberg ein Gestein ansteht, das makroskopisch mit den Einschlüssen des Steinberggranits identisch erscheint. Dieses Gestein, der Granodiorit von Sorge, befindet sich im gleichen geologischen Verband und ist dem Granit nur in größerer Masse als mächtige Linse eingelagert. (Eine Beschreibung dieses Gesteins erfolgte durch P. Scharff, Diss. Greifswald 1920.) Der Mineralbestand ist im wesentlichen der gleiche wie derjenige der Steinberggraniteinschlüsse. Das Strukturbild zeigt nicht mehr so deutlich den Unterschied zwischen Grundgewebe und Porphyroblasten. Der Chemismus ist fast identisch mit dem der Einschlüsse des Steinberggranits. Die Nigglischen Projektionswerte ergeben: si 323, al 41,5, fm 19,5, c 13, alk 26, k 0,38. Auf Grund dieser Gleichheit im Chemismus, Übereinstimmung in Mineralbestand und Struktur, schließlich der Identität der geologischen Stellung nach, ist eine ähnliche Genese wie diejenige der Steinberggraniteinschlüsse für den Granodiorit von Sorge wohl zu vermuten. Möglicherweise läßt sich auf Grund neuer Aufschlüsse eine geologische Entscheidung herbeiführen.

#### Die Natur der Aluminiumsilikate.

Von

W. EITEL, Berlin-Charlottenburg.

Nach den früheren Untersuchungen von Bowen und Greig über die Gleichgewichte im System SiO2-Al2O3 liegen die Verhältnisse der Bildungsbedingungen der natürlichen und synthetischen Aluminiumsilikate bei weitem verwickelter, als man ehedem nach älteren Arbeiten angenommen hatte. Es ergab sich nach den Untersuchungen der genannten Autoren das eigentümliche Bild, daß sich die als Mullit bezeichnete Kristallphase zwar dem natürtichen Sillimanit überaus ähnlich verhält, von diesem aber doch nach Zusammensetzung und thermischem Verhalten sehr verschieden sein soll. Das Problem des gegenseitigen Verhaltens von Mullit und Sillimanit veranlaßte eine eingehende röntgenographische Untersuchung derselben, welche H. MARK und P. ROSBAUD ausgeführt haben, und zwar mit dem Ergebnis, daß die tatsächlich bestehenden Unterschiede der genannten Kristallarten nicht auf einem erheblichen Unterschied der Kristallstruktur beruhen können, sondern daß sie wohl nach der Feinstruktur miteinander wesensgleich sind, die erwähnten Verschiedenheiten aber auf eine überaus fein-disperse Natur der Mullitphase zurückzuführen ist. Es ergibt sich das überaus eigenartige Bild, daß eine chemisch und physikalisch homogen erscheinende Kristallart wie Mullit in Wirklichkeit eine sehr feine Einlagerung von Tonerde in einem feinstfaserigen Gerüst von Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>-Kristallen darstellt, woraus sich auch die gegenüber den reinen Kristallarten Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so wesentlich veränderten Eigenschaften erklären.

Eine derartige feindisperse Natur des Mullits muß naturgemäß ihre Ursache in einem komplizierteren thermischen Verhalten der tonerdereichen Gemische des Systems SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben, als dies in dem bekannten Zustandsdiagramm nach Bowen und Greig zum Ausdruck kommt. Direkte Untersuchungen über die vermuteten Zerfallserscheinungen des reinen Aluminiumsilikats Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> mußten vielmehr von der Tatsache ausgehen, daß dieses Silikat eine ausgeprägt endotherme Verbindung ist, wie dies bereits deutlich aus älteren Untersuchungen von Tschernobajeff und Wologdine hervorgeht. E. Kordes gemeinsam mit dem Vortragenden ist es nach schwierigen Vorversuchen gelungen den Nachweis zu führen, daß das nach dem statischen Verfahren der Abschreckungsversuche von Bowen und und Greig erhaltene Zustandsdiagramm SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschieden ist von einem solchen, welches man bei schnellem Arbeiten erhält. Es ergibt sich

die überaus bemerkenswerte Tatsache, daß unter letzteren Verhältnissen sich das Aluminiumsilikat  ${\rm Al_2SiO_5}$  erst in der Schmelze aus den Oxyden bildet, und daß bei wiederholtem Erhitzen eines bestimmten Gemenges sich die molekularen Gleichgewichte immer mehr den Verhältnissen nähern, welche man beim statischen Arbeiten wiederfindet. Unter den letztgenannten Arbeitsbedingungen ist aber stets bereits wieder ein Teil der in der Schmelze entstandenen Aluminiumsilikat-Moleküle exotherm zerfallen, und man erhält also für gewöhnlich ein heterogenes Gemenge mit einer überaus feinfaserigen Kristallphase, die durch eingelagertes Aluminiumoxyd einen ausgesprochenen Überschuß an  ${\rm Al_2O_3}$  analytisch aufweist. Diese Kristallphase entspricht bei den gewöhnlich eingehaltenen Schmelz- und Kristallisationsbedingungen einem Optimum, welches als Mullit bezeichnet worden ist und auch zweckmäßigerweise weiterhin besonders in der technologischen Literatur genannt

werden mag.

Die Existenz des Mullits als selbständiges Mineral wird durch die erwähnten Befunde allerdings betroffen; er ist vom mineralogischen Standpunkte aus wohl nicht mehr als eigene Spezies aufrecht zu erhalten. Es kann nur die Frage sein, ob die Natur des eingelagerten Aluminiumoxydes als die einer festen Lösung verstanden werden soll, oder ob die Dispersität geringer ist, vielleicht auch eine gewisse Analogie zu der zeolithischen Einlagerung des Wassers in die bekannten Silikate der Zeolithgruppe angenommen werden könnte. Es ist außerordentlich schwierig, darauf schon jetzt eine klare Lösung des Problems zu verheißen; nach der Ansicht des Vortragenden ist eine Art kolloidfeiner Einlagerung die wahrscheinlichste. wofür das Röntgenstrahlenverhalten der Mullite und auch mikroskopische Untersuchungen bei stärksten Immersionssystemen zu sprechen scheinen. Es liegt im Mullit eben ein disperses System aus zwei Kristallarten vor, welche beide durch eine außerordentlich große Keimzahl der Kristallisation ausgezeichnet sind, in dem aber das Aluminiumsilikat Al, SiO, durch seine ausgesprochen fadenartige Molekularkonfiguration einen starken Vorsprung der Kristallisationsgeschwindigkeit in der Faserachse erhielt, so daß zwischen den äußerst schnell anschießenden Faserkristallen die kleinen Korundkriställchen schon in frühen Kristallisationsstadien eingeschlossen werden.

Die thermischen Konsequenzen dieser zunächst nur als eine Arbeitshypothese entwickelten Gedanken werden in nächster Zukunft von uns nachgeprüft werden. Es muß vor allen Dingen eine genaue Untersuchung der endothermen Bildung des Aluminiumsilikats vorgenommen werden, sowie eine ins einzelne gehende Nachprüfung der oben ausgeführten Zerfalls-

erscheinungen.

Als eine mineralogisch besonders wichtige Erkenntnis zufolge der Untersuchung von H. Mark und P. Rosbaud über die Feinstruktur auch der natürlichen Aluminiumsilikate ergibt sich, daß die als total instabil von F. Neumann (1924) erkannte Kristallart Disthen eine ungewöhnlich dichte Struktur besitzt, der Andalusit wesentlich weniger dicht gefügt ist und der Sillimanit das weiteste Gefüge hat. Wenn letzterer in bezug auf das Molekül Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> einfach polymer ist, so erscheint der Andalusit doppelt und der Disthen vierfach polymer. Diese Tatsache ist für die in der Natur gegebenen Bildungsbedingungen der genannten Aluminiumsilikate in verschiedenen Tiefen der Erdkruste von erheblichem Interesse.

#### Diskussion zu dem Vortrag von W. Eitel.

Herr Johnsen-Berlin: Die Experimentaluntersuchungen über Al. SiO. gewähren auch petrologische Perspektiven. Freilich ist das natürliche Auftreten von Andalusit, Sillimanit und Disthen sehr verwickelt; in der Mesozone finden sich alle drei, in der Katazone (sowie im Eruptivkontakt) nur Andalusit und Sillimanit, obwohl die größte Dichte dem Disthen zukommt. Die BECKE'sche "Volumenregel" ist eben, wie schon ihr Name sagt, kein Gesetz, sondern eine Regel, deren Geltung z. B. durch folgendes Prinzip eingeschränkt wird. Diejenige von zwei Kristallarten einer chemischen Verbindung, die sich gegenüber der anderen endotherm verhält, ist bei höheren Temperaturen stabil und danach in einer tieferen Tiefenzone zu erwarten als die andere; diese endotherme Kristallart besitzt aber oft eine kleinere Dichte als die exotherme (α- und β-Quarz, α- und β-Schwefel); danach wäre die weniger dichte Kristallart in größerer Tiefe stabil als die dichtere. Das genannte Prinzip und das BECKE'sche wirken also vielfach einander entgegen und schränken sich gegenseitig ein; das erstere gilt nur für kontanten Druck und das letztere nur für die kontante Temperatur in aller Strenge.

#### Diskussion zum Vortrag Eitel.

F. RINNE. Ein  ${\rm Al_2O_3}$ -Gehalt über den Rahmen einer einfachen Formel hinaus, im vorliegenden Falle also ein Befund von mehr  ${\rm Al_2O_3}$  als die Sillimanitformel  ${\rm Al_2O_3} \cdot {\rm SiO_2}$  erfordert, besteht, wie bekannt, öfter bei Augitmineralien. Vielleicht liegt im Mullit eine Analogie dazu vor, die es, wie bei den Pyroxenen, unnötig erscheinen läßt, eine neue Mineralart aufzustellen. Ich möchte in der Hinsicht auf Bemerkungen hinweisen, die ich bei einer einschlägigen Erörterung in der Zeitschr. f. Krist, Bd. 61, S. 113 über das Verhältnis von Mullit zu Sillimanit gemacht habe.

# Über das optische Verhalten und Zustandsänderungen des Zirkons.

Von

W. FR. EPPLER, Hamburg.

Die bis jetzt bekannte Einteilung der Zirkone von Stevanovic unterscheidet drei Modifikationen, die als a-, b- und c-Zirkon bezeichnet werden. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch ihre Dichte, die beim a-Zirkon etwa 4,0 beträgt und sich bei der Erhitzung nicht ändert. Die Dichte des b-Zirkons wird zu 4,7 angegeben, die ebenfalls bei einer Erhitzung konstant bleibt, während der c-Zirkon eine solche besitzt, die zwischen derjenigen der beiden vorhergehenden Modifikationen liegt und bei der Erhitzung den Wert des b-Zirkons (normalen Zirkons) annimmt. Weiterhin liegen noch Angaben über die Lichtbrechung der 3 Modifikationen vor, von denen noch kurz zu erwähnen ist, daß diejenige des a-Zirkons bedeutend niedriger als die normale ist und bei der Erhitzung sogar noch abnimmt. Der c-Zirkon geht mit den Werten seiner Lichtbrechung entsprechend seinem Verhalten in der Dichte nach einer Erhitzung in den normalen Zirkon über.

Als physikalische Konstante zur Festlegung der Unstetigkeit in den Eigenschaften dieser 3 Modifikationen wurde neben der Dichte die Lichtbrechung benutzt. Ihre Ermittlung nach der Methode der Minimalablenkung konnte an folgenden Kristallen durchgeführt werden:

- 1. am blauen Zirkon von Chantaboon, Siam,
- 2. am farblosen und
- 3. am braunen Zirkon gleichen Vorkommens,
- 4. am Hyazinth von Espaly, 5. am Hyazinth von Ceylon,
- 6. am graubraunen Zirkon von Tasmanien und
- 7. am gelbbraunen Zirkon von Miask.

Die Messungsergebnisse ergaben eine Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Wellenlänge und der Temperatur derart, daß sie nach abnehmender Wellenlänge und ansteigender Temperatur zunimmt. Da die Dichte aller dieser Zirkone etwa 4,7 war, gehören sie dem normalen Zirkon an. Wie weiterhin gezeigt wurde, ist der Anstieg der Lichtbrechung mit der Temperatur linear.

Autoreferate.

Eine zweite Art des normalen Zirkons wurde in dem Hyazinth vom Laacher See gefunden, der eine Dichte von etwa 4,64 aufwies. Seine etwas höhere Lichtbrechung erfährt bei 190° C eine sprunghafte Erhöhung um rund 30 Einheiten der vierten Dezimalen, der sich bei der Abkühlung bei derselben Temperatur durch eine plötzliche Abnahme der Lichtbrechung um den gleichen Betrag wiederholt. Bei diesem Zirkon liegt demnach für die angegebene Temperatur eine enantiomorphe Modifikationsänderung vor.

Als weitere Modifikationsänderung wurde der Übergang des c-Zirkons, der in der Gestalt eines grünen Zirkons von Ceylon von der Dichte d = 4,28 vorlag, in den normalen b-Zirkon verfolgt. Die Messung der Lichtbrechung ergab bis zu der Temperatur von etwa 300° eine geringe Zunahme, bei weiterer Temperatursteigerung bis 562° C eine geringe Abnahme und bei weiterer Erhitzung von dieser Temperatur ab einen außerordentlich starken Anstieg. Nach der Abkühlung des auf 1200° C erhitzten Kristalles ging die Lichtbrechung nicht mehr auf ihre Ausgangswerte zurück, sondern zeigte vielmehr eine erhebliche Annäherung an den normalen Zirkon, so daß der Unterschied von diesem nur noch einige Einheiten in der dritten Dezimale betrug. Demnach liegt in diesem Falle eine monotrope Modifikationsänderung vor, deren Beginn bei 562° C liegt. Eine Erhitzung bis zu 1430° C läßt die Annahme berechtigt erscheinen, daß der Übergang in den normalen Zirkon bei etwa 1950° C vollständig sein wird.

Bei den verschiedenen Erhitzungsversuchen konnte eine Änderung der diluten Färbung festgestellt werden, die keinen Einfluß auf die Lichtbrechung besitzt. Außer der Entfärbung der braunroten Hyazinthen zwischen den Temperaturen von 150 und 450° C konnte ein Farbenumschlag am blauen Zirkon in ein Gelbbraun bei etwa 950° C festgestellt werden. Wurde ein solcher gelbbrauner Kristall nachträglich im Wasserstoffstrom erhitzt, so trat die blaue Farbe wieder ein. Als unterste Temperaturgrenze für diese Wiederblaufärbung wurde die Temperatur von etwa 400° C ermittelt.

Änderungen in der diluten Färbung der Zirkone erfolgen weiterhin noch bei der Einwirkung von ultravioletten wie auch Radiumstrahlen. Diese lassen den Versuch zu einer Erklärung der diluten Färbung des Zirkons in ähnlicher Weise zu, wie sie von Przibram und Belär am farblosen, braunen und blauen Steinsalz wahrscheinlich gemacht worden sind. Nach noch nicht veröffentlichten Analysen von H. Rose und W. Gellmann geht hervor, daß außer Si, Zr und Hf noch Ti, Fe, Mn, Zn und Ca beim Aufbau des Zirkons beteiligt sind. Hierunter befinden sich eine Reihe von Elementen, die in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommen und zur Bildung der diluten Färbung und ihrer Änderung verantwortlich gemacht werden können. Es ist daher ohne Untersuchungen an synthetisch reinem Material und damit angestellten Färbungserscheinungen zur Zeit nicht möglich, die Theorie von Przibram und Belär am Zirkon nachzuprüfen.

#### Herr FREBOLD

sprach über Erzdiagnose mit Hilfe der Röntgenstrahlen. Über den Gegenstand ist im Centralblatt für Mineralogie usw. 1926 A, S. 278—281 kurz berichtet.

### Gedanken über die Bildung der Vermilionerze.

Von

JOHN W. GRUNER, Minneapolis.

Die alte Hypothese, daß die Vermilionerze im nördlichen Minnesota durch das Auslaugen des Quarzes aus der sedimentären Soudaneisenformation entstanden sind, scheint auf Grund neuer Entdeckungen hinfällig. Die größten Lager kommen in der Ely-Mulde vor, die etwa 2 km lang und bis auf 500 m aufgeschlossen ist. Die sedimentäre, geschichtete Eisenformation liegt als steileinfallende Schicht im archäischen "Greenstone". Sie enthält gewöhnlich 20 bis 30 % Eisen, von dem die Hälfte als Magnetit gebunden ist. 50 oder mehr Prozent in der Formation ist Kieselsäure, die in den hämatitischen Erzlagern beinahe ganz ausgelaugt worden ist. Eisenerze kommen nur dort vor, wo basische (manchmal mit einigen sauren) Eruptivgänge die Eisenformation durchbrechen. Die Erze kommen nur in sehr wenigen Stellen zutage und sind sonst überall mit zertrümmerter Eisenformation von mehreren hundert Fuß Dicke bedeckt. Manchmal reichen die Erzmassen als Finger oder kleine Ballons in die hangende Eisenformation hinauf. Das Erz ist gewöhnlich mürbe und sehr porös, und besteht beinahe ganz aus Eisenglanz und Martit. Limonit fehlt beinahe ganz. Am östlichen Ende der Mulde ist das Erz weniger porös, und Karbonate zementieren es. Man sieht, daß der ursprüngliche Quarz von Karbonaten in situ verdrängt ist. Die ganze Paragenese, Lagerung und andere Faktoren scheinen auf hydrothermale Ursachen in der Bildung der Erze hinzudeuten, die man sich dann so denken könnte:

Viele basische Eruptivgesteinsgänge zertrümmerten die spröde Soudanformation in der Ely-Mulde. Emporsteigende heiße Lösungen und Emanationen oxydierten das Eisenoxydul und verwandelten Magnetit in Martit und in Eisenglanz. Gleichzeitig wurde die Kieselsäure ausgelaugt oder durch Hämatit und Karbonate, besonders Kalkspat, verdrängt. Die Emanationen waren am wirksamsten in der Tiefe, wo sie noch arm an Kieselsäure waren. Der sehr grobkörnige Gangquarz, den man häufig im Hangenden mancher Lager findet, scheint eine Wiederausscheidung der Kieselsäure, die in der Tiefe aufgelöst wurde, darzustellen. Die Porosität des Erzes ist dem direkten Auslaugen der Kieselsäure oder dem späteren Fortschaffen der Karbonate zuzuschreiben.

## Diskussion zu dem Vortrage Gruner.

F. Rinne. Die gelegentliche Umänderung von Quarz wird außer durch Pseudomorphosen, wie die bekannten Göpfersgrüner und durch den analogen technischen Vorgang der Kalksandsteinfabrikation aus Quarz und gelöschtem Kalk z.B. in Pegmatiten von Hartmannsdorf i.S. vortrefflich gekennzeichnet. In einigen dortigen Schriftgraniten erweist sich der Feldspat unversehrt, an Stelle des Quarzes sind Hohlräume getreten, deren charakteristische Schriftzeichenform auf den ursprünglichen Zustand hinweist.

#### Die Kristallstruktur von Berzelianit.

Von

W. HARTWIG, Berlin.

Die Untersuchung geschah auf röntgenographischem Wege nach der Debye-Scherrer-Methode in einer Kamera von ungefähr 180 mm innerem Umfang. Die Strahlung wurde einer Siegbahn-Hadding-Röhre mit Kupferantikathode entnommen.

Es wurde eine Stufe des bekanntesten Vorkommens von Skrikerum in Smaland benutzt, in der das Selenkupfer in fein verteilter Form in grobspätigem Kalkspat enthalten war. Der Kalkspat wurde mit verdünnter Essigsäure entfernt; das erhaltene Pulver konnte ohne weiteres zur Aufnahme benutzt werden. Die chemische Analyse (durch Frl. Dr. Bendig vom Min. Inst. der Univ. Berlin) ergab neben Beimengungen von Schwefel und Silber einen Kupfergehalt, der ungefähr der Formel Cu<sub>2</sub>Se entspricht.

Die Auswertung des Films ließ eine kubische Struktur sowie das völlige Verschwinden der Reflexe von Flächen mit gemischten Indizes erkennen, also auf ein flächenzentriertes Gitter schließen. Damit ist zugleich auch eine Atomanordnung nach Art des Cuprits  $\mathrm{Cu_2O}$  ausgeschlossen, weil bei diesem ein raumzentriertes Gitter vorliegt und deshalb auch gewisse Flächen mit gemischten Indizes reflektieren. Die nächst wahrscheinliche Struktur ist die des Flußspattypus, also mit einer Atomanordnung

Die Untersuchung des Strukturfaktors für die einzelnen Flächenarten bei diesem Typus läßt erkennen, daß die Reflexe mit der  $\Sigma_{hkl}$  h = 4p + 2 (p = ganze Zahl) stark geschwächt werden, während bei  $\Sigma_{hkl}$  h = 4p maximale Verstärkung eintritt. In der Tat ergibt nun die Aufnahme eine Verteilung der Reflexintensitäten nach diesem Typus:

starke Linien für die Indexquadratsumme = 8, 16, 24, 32...weniger starke für 3, 11, 19, 27...schwache bis verschwindende für 12, 20, 36...

mit guter Übereinstimmung der geschätzten und der berechneten Intensitäten.

Die Kantenlänge des Elementarwürfels (mit vier Molekülen  $\mathrm{Cu_2Se}$ ) ergibt sich zu

5,731 + 0,008 A. E.

Zum Vergleich wurde noch eine Aufnahme von künstlichem Cu<sub>2</sub>Se gemacht. Die Synthese geschah durch Erhitzen einer Mischung von CuO und Se im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz. Die Analyse ergab eine sehr gute Übereinstimmung des Kupfergehalts mit dem theoretischen.

Der Film zeigt eine mit der des Berzelianits ganz übereinstimmende Verteilung der Intensitäten. Doch ergibt sich die Gitterkonstante etwas anders, nämlich zu

 $5,748 \pm 0,005$  A. E.

Dies ist bei der Anwesenheit anderer Elemente in dem Mischkristall Berzelianit nicht weiter verwunderlich. Diese Aufnahme bestätigt zugleich eine frühere Untersuchung von W. P. Davey 1), der für künstliches  $\mathrm{Cu_2Se}$  ebenfalls Fluoritstruktur und eine El.-Würfelkante = 5,751+0,007 A. E. gefunden hat.

<sup>1)</sup> Phys. Rev. (2) 21, 380, 1923.

#### Form und Brillanz der Brillanten 1).

Von

A. Johnsen, Berlin.

Mit 2 Abbildungen im Text.

Die häufigste Form, die der Diamant heutzutage als Schmuckstein erhält, ist der sogenannte "dreifache Brillantschnitt". Der Oberteil zeigt außer der Tafel drei Etagen gleichgeneigter Facetten: 8 Sternfacetten, 8 Hauptfacetten und 16 Rundistfacetten. Der Unterteil besitzt 16 Rundistfacetten und 8 Hauptfacetten; die Kalette wird neuerdings fort-

gelassen, da sie den optischen Effekt beeinträchtigt.

Mit dieser Definition des dreifachen Brillantschnittes ist noch nichts über die Winkel zwischen den Facetten und über das Größenverhältnis der verschiedenen Durchmesser ausgesagt. Man kann daher fragen, welche Werte für die optischen Wirkungen am günstigsten sind. Diese Wirkungen bestehen in Brillanz und Farbenspiel. Ich untersuche nur die Brillanz und fordere hierfür von der Brillantform folgendes: Ein monochromatischer Lichtstrahl, der parallel der Tafelnormale AC (Fig. 1) auf eine obere Hauptfacette BD fällt, soll von der unteren Hauptfacette CD und dann von der unteren Hauptfacette CF total reflektiert werden und hierauf aus der Tafel wieder parallel der Tafelnormale austreten.

Die Untersuchung wird nur für den zentralen Profilschnitt der Figur 1 durchgeführt, der die Tafel BG, die oberen Hauptfacetten BD und FG sowie die unteren Hauptfacetten CD und CF senkrecht schneidet, so daß  $\varphi$  und  $\psi$  die Winkel zwischen der Rundistebene DF und einer oberen

bzw. unteren Hauptfacette bedeuten.

Die Untersuchung läuft auf die Beantwortung zweier Fragen hinaus.

Erste Frage (Fig. 1).

Welche Winkel φ und ψ bewirken den geforderten

Strahlengang?

Zur Vereinfachung der etwas verwickelten mathematischen Ausdrücke werden die Funktionen durch die Buchstaben f und F symbolisiert, was zur Kennzeichnung des Gedankenganges genügt.

Ausführlich in Sitzungsber. Pr. Akad. Wiss. Heft XXIII, S. 322-330, Berlin 1926.

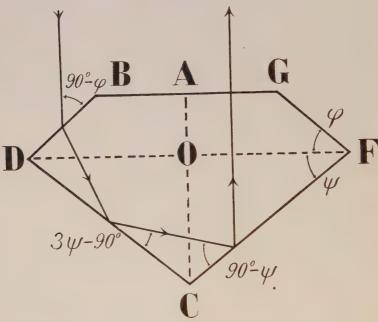
Zunächst ist ohne weiteres klar, daß

 $(0) \quad \cdots \quad \begin{cases} 0 < \varphi < 90^{0} \\ 0 < \psi < 90^{0} \end{cases}$ 

Sodann findet man, wenn n einen Brechungsindex des Diamanten bedeutet, aus Fig. 1

Um festzustellen, ob die Funktionen  $f_1$  und  $f_2$  ein Maximum oder Minimum haben, setzt man ihre Differentialquotienten gleich Null, also

(3) . . . . . . . . . 
$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d} f_1(\psi)}{\mathrm{d} \psi} = 0 \\ \frac{\mathrm{d} f_2(\varphi)}{\mathrm{d} \varphi} = 0 \end{cases}$$



Es ergibt sich dann, daß keinerlei Maximum oder Minimum vorhanden ist; mit steigendem  $\varphi$  fällt  $\psi$  stetig.

Fig. 1.

Aus (2) und (3) folgt

(4) . . . . . . . . . . . . .  $\psi$  < 45° 0′ 0″ Als Bedingung für Totalreflexion an CD und FD ergibt sich

(5)  $\dots$   $\begin{cases} \psi > f_3 \text{ (J)} \\ \psi < f_4 \text{ (J)}, \end{cases}$ 

wo J den Grenzwinkel der Totalreflexion bedeutet. Aus alledem folgt

(6) . . . . . . . . .  $\psi > f_5$  (n)

Dann berechnet sich für die D-Linie, wenn  $n_D=2,4175$  und  $J_D=24^{\circ}\,26'$  ist,  $45^{\circ}>\psi>28^{\circ}\,36^{\circ}_{/2}$  und man erhält die folgende Tabelle

g	ψ
00 0'	45° 0'
260434	410 0
390 11/2	390 11/2
410 7	380 40
420 6	38°30'
450 0	380 04
610 194	350 04
840184	30° 0'
900 04	280361/9

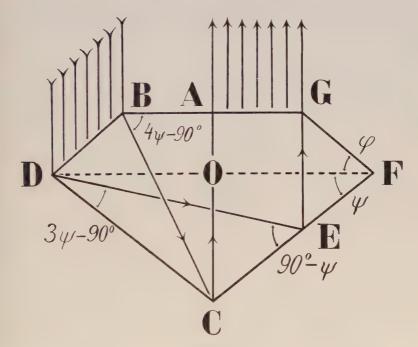


Fig. 2.

Zweite Frage (Fig. 2).

Wir fügen den bisherigen Forderungen noch folgende hinzu. Es sollen alle auf eine Hauptfacette BD fallenden Strahlen aus der Tafel austreten und alle auf die Tafel fallenden Strahlen aus den Hauptfacetten austreten. Das läuft darauf hinaus, daß wir für die beiden äußersten Strahlen, die auf B und D auffallen, den Strahlengang BCA und den Strahlengang DEG fordern. Hieran knüpft sich nun unsere zweite Frage: Welche Größenverhältnisse der verschiedenen Durchmesser bewirken den geforderten Strahlengang BCA und DEG?

Jeder der beiden geforderten Strahlengänge BCA und DEG liefert eine Gleichung für die Figur 2, nämlich:

(I) . . . . . . . 
$$\frac{AO}{CO} = F_1(\varphi, \psi)$$
 und

(II) . . . . . . . . 
$$\frac{AO}{CO}$$
 =  $F_2(\varphi, \psi)$ 

Aus (I) und (II) folgt

Löst man (III) nach  $\varphi$  auf, so ergibt sich

(IV) . . . . . 
$$\varphi = F(\psi)$$

Aus (I) und (IV) erhält man

(V) . . . . . . . . 
$$f_1(n, \psi) = F(\psi)$$

Löst man (V) nach  $\psi$  auf, so ergibt sich schließlich die kubische Gleichung

(VI) . . . . . . 
$$\psi = F'(n)$$

Von den drei Wurzeln von (VI) kommt nur eine in Betracht; sie liefert für Natriumlicht  $\psi=38^{\circ}40'$ . Setzt man diesen  $\psi$ -Wert in (1) ein, so wird  $\varphi=41^{\circ}7'$ . Diese eindeutigen Werte von  $\varphi$  und  $\psi$  ergeben, wenn wir sie in (I) einsetzen,  $\frac{AO}{CO}=\frac{1}{2,09}$ , woraus sich an Hand der Figur 2 alle übrigen Größenverhältnisse leicht ausrechnen lassen.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung sei dreierlei hervorgehoben:

- 1. Es gibt nur eine einzige Form für höchste Brillanz.
- 2. Diese Form läßt kein Licht aus dem Unterteil austreten.
- 3. Die Dicke des Oberteils verhält sich zu der des Unterteils wie 1:2, was die Praktik seit etwa 200 Jahren ergeben hat.

#### Chemische Untersuchungen an der Turmalinund Glimmergruppe.

Von

W. Kunitz, Halle.

Um das Lithiumproblem, das sich chemisch-optischer Untersuchung der Glimmergruppe aufdrängte, einer Lösung näher zu bringen, hat der Vortragende an Hand von 20 neuausgeführten Turmalinanalysen und den dazugehörigen kristallographisch-optischen Messungen die Isomorphieverhält-

nisse in der Turmalingruppe genauer studiert.

Es zeigte sich hierbei eine recht konstante Zusammensetzung der Turmaline verschiedenster Vorkommen und eine Übereinstimmung insbesondere in den Verhältnissen  $\mathrm{SiO}_2:\mathrm{B}_2\mathrm{O}_3:\mathrm{Na}_2\mathrm{O}:\mathrm{H}_2\mathrm{O},$  was auch durch zahlreiche, zuverlässige Literaturanalysen weiter bestätigt werden konnte. Unter Hinzunahme der genauen Wülfing'schen Bestimmungen ließen sich dann in der Turmalingruppe zwei Hauptmischungsreihen unterscheiden:

1. Magnesia-Eisen-Turmaline:  $H_5$ Na $(Mg,Fe)_4$   $Al_8$  Si $_8$  B $_4$  O $_{41}$ . Aus dem gesetzmäßigen Anwachsen des Brechungsvermögens mit zunehmendem Eisengehalt folgt die Mischungsreihe:

Mischungskomponenten	Brechungs ø	exponenten	Achsenverhältnis a:c
H <sub>5</sub> NaMg <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>4</sub> O <sub>41</sub>	1,6361	1,6144 (1,658)	1:0,4523
H <sub>5</sub> Na Fe <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>4</sub> O <sub>41</sub>	(1,698)		(1:0,4402)

Abweichend von WÜLFING-REINER wurde eine Abnahme des kristallographischen Achsenverhältnisses mit dem Eisengehalt gefunden, was auch den Literaturdaten gemäß für die Lithionturmaline anzunehmen ist.

Als Nebenmischungsreihe konnten auf chemisch-optischem Wege noch die Magnesia-Kalk-Turmaline abgezweigt und näher bestimmt werden; mit dem isomorphen Austausch der Gruppen (NaAl) und (CaMg) ist ein stetiges Ansteigen der Brechungsexponenten verbunden.

2. Lithion-Eisen-Turmaline: H<sub>5</sub> Na (SiAl)<sub>2</sub>Al<sub>8</sub> Si<sub>8</sub> B<sub>4</sub> O<sub>41</sub>. Im Vergleich zu den Magnesiaturmalinen hat hier, wie sich ebenfalls durch die chemisch-optische Untersuchung ergab, ein isomorpher Ersatz der Mg-Atome durch die äquivalente Gruppe (SiAl) stattgefunden. Beruhend auf der Ähnlichkeit der Atom- und Ionenradien der Elemente Si, Fe und Mn, erhält man eine dem Lithionglimmer analoge Mischungsreihe:

Mischungskomponenten	Brechungs ω	sexponenten	Achsenverhältnis a : c
H <sub>5</sub> Na(SiAl) <sub>2</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>4</sub> O <sub>41</sub>	1,6401	1,6202	1:0,4508
H <sub>5</sub> Na Fe <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>4</sub> O <sub>41</sub>	(1,698)	(1,658)	1:0,440

Die neuaufgefundene Reihe der reinen Lithion-Mangan Turmaline ermöglicht es, den verschiedenen Einfluß von Mangan und Eisen auf die optischen Eigenschaften auseinanderzuhalten.

In beiden Reihen werden nun die Mischungsverhältnisse dadurch etwas komplizierter, daß wie in den Glimmern noch Tonerde in das Molekül eintreten kann; auf die optischen Eigenschaften ist dieser Ersatz — abgesehen vom isomorph beigemengten Eisenoxyd — kaum von Einfluß. Wählt man als dritte Komponente  $H_5$  Na  $Mg_2$   $Al_{10}$   $Si_8$   $B_4$   $O_{42}$ , so lassen sich die Turmaline sämtlich in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem optischen Verhalten auf ein Dreistoffsystem beziehen. — Reine Tonerdeturmaline analog den Muskoviten gibt es nicht, und so ähneln auch die Turmaline in ihren Isomorphieverhältnissen (NaAl—CaMg; SiAl—2Mg) mehr den Augiten und Hornblenden als den Glimmern.

Der Vortragende konnte auch an einzelnen Turmalinen Beziehungen insbesondere den Zusammenhang zwischen isomorphem Eintritt und der Zusammensetzung (Konzentration) des Nebengesteins auf chemisch-optischem Wege feststellen und genauer studieren.

### Über die Kristallstruktur von Linneit, einschließlich Polydymit und Sychnodymit.

Von

G. MENZER, Berlin.

In der mineralogischen Literatur werden gewöhnlich drei verschiedene Kobalt-Nickel-Polysulfide angeführt:

1. der Linneit oder Kobaltnickelkies (Co, Ni)3S4,

2. der  $Polydymit (Ni,Fe,Co)_4S_5$  und

3. der Sychnodymit (Co,Cu,Ni)<sub>4</sub>S<sub>5</sub>.

Vor zehn Jahren sprach F. Zambonini die Ansicht aus, daß der Polydymit ein Nickel-Linneit, der Sychnodymit nichts anderes als der Carrollit  $\text{CuCo}_2S_4$  sei.

Ein geeignetes Mittel, diese Behauptung zu prüfen, ist die Bestimmung der Kristallstrukturen der genannten Mineralien. Ich machte daher Pulveraufnahmen von folgenden Stücken:

1. Linneit von der Schwabengrube bei Müsen,

2. Polydymit von der Grube Grüneau bei Sayn-Altenkirchen.

3. Sychnodymit von der Grube Kohlenbach bei Eiserfeld; außerdem eine Aufnahme von einem einzelnen Linneit-Kriställchen, das in einer Debye-Kammer gedreht wurde. Carrollit stand mir bisher nicht zur Verfügung.

Es zeigte sich, daß der Linneit ein kubisch-flächenzentriertes Gitter hat mit einer Gitterkonstanten von

$$9,398 + 0,007 \text{ Å}$$

und 8 Molekülen  $\mathrm{Co}_3\mathrm{S}_4$  im Elementarwürfel. Das Beugungsbild hat überaus große Ähnlichkeit mit dem des Magnetits; nimmt man als Linneit-Formel daher in Analogie mit der Magnetit-Formel  $\mathrm{Co}^*\mathrm{Co}_2\mathrm{S}_4$  an, so ist nur eine einzige Raumgruppe möglich, nämlich  $\mathrm{O}_h^7$ , die zur Spinellstruktur führt. Die 8 zweiwertigen Co-Atome liegen in den Punkten der 8-zähligen Punktlage [0,0,0], die 16 dreiwertigen Co-Atome nehmen die 16-zählige Punktlage  $[\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{7}{8}]$ , und die 32 S-Atome die 32-zählige Punktlage mit einem Freiheitsgrad  $[\mathrm{m},\mathrm{m},\mathrm{m}]$  ein. Befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten erhält man nur, wenn man den Parameter  $\mathrm{m}=0.375+0.015$ , d. h.  $\mathrm{m}^{3}\mathrm{m}$  der Würfelkantenlänge setzt.

Die Aufnahmen von Polydymit und Sychnodymit sind kaum von denen des Linneit zu unterscheiden. Die Polydymitaufnahmen zeigen ein paar mittelstarke Kurven, die durch eine mechanische Beimengung von Kupferkies bedingt sind.

Die Gitterkonstanten sind beim

Polydymit 9,405  $\pm$  0,007 Å Sychnodymit 9,434  $\pm$  0,007 Å.

Die Struktur ist die gleiche wie beim Linneit; auch für den Parameter der S-Atome muß der gleiche Wert  $(^3/_8)$  angenommen werden, denn die Intensitäten der entsprechenden Kurven stimmen für die drei Mineralien innerhalb der Schätzungsgenauigkeit vollkommen überein.

Es liegt also kein Grund vor, den Polydymit und den Sychnodymit als selbständige, vom Linneit wesentlich verschiedene Mineralien zu betrachten.

#### Vergleichende Kristallmorphologie.

.

 $\nabla$ on

P. Niggli, Zürich.

Anhand von Lichtbildern und Figurenzusammenstellungen wurde über systematische, vergleichende, kristallmorphologische Studien berichtet, wie sie in der Zeitschrift für Kristallographie Bd. 63, Heft 1/2 und in dem Lehrbuch der Mineralogie Bd. II, 2. Aufl. näher dargelegt sind.

# Beispiel einer Anwendung der quantitativen petrographischen Methode auf einige kristalline Schiefer.

Von

H. v. PHILIPSBORN, Gießen.

Bei meiner Untersuchung eklogitischer Gesteine des Sächsischen Granulitgebirges, des Fichtel- und des Erzgebirges zeigte sich, daß für die Untersuchungen der Erzkomponenten die Beobachtung im Anschliff erforderlich ist. Die Identifizierung wird in vielen Fällen erleichtert, erst ermöglicht wird im Anschliff die auch für den Petrographen wichtige Erkennung der Entmischungsstrukturen und der Entmischungskomponenten. Nur im Anschliff treten ferner die oft sehr charakteristischen Grenzen zwischen Erz und Silikat scharf hervor. Auch zeigte sich, daß die Trennungsmethode in weitem Maße angewendet werden mußte, vor allem um reines Mineralmaterial zu gewinnen und um Komponenten, die nur in äußerst geringer Menge sich vorfanden, anzureichern (zur Mikround Spektralanalyse). Das reine Mineralpulver diente dann erstens zu exakten Dichtebestimmungen und zweitens zu chemischen Voll- und Teilanalysen. Exakte Dichtebestimmungen, wie sie allein an mit Hilfe der Trennungsmethode gewonnenem reinstem Material möglich sind, müssen gleichwertig neben die Bestimmung der Brechungsexponenten treten. Nur im einfachsten seltenen Falle lassen sich die Komponenten eines Mischkristalls allein aus der Lichtbrechung ermitteln (Plagioklas). anderen Fällen ermöglicht erst die Kenntnis von Lichtbrechung und Dichte die Bestimmung der prozentualen Beteiligung der Komponenten (Beispiel ternärer Granat). Meistens aber ist sogar außer Lichtbrechung und Dichte noch die Ermittlung eines Konstituenten auf chemisch analytischem Wege erforderlich (Beispiel quaternärer Granat Al, O, z. T. durch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt). Es dürfte sich empfehlen, auch den Schmelzpunkt diagnostisch zu verwerten. Die Diagramme, die die Beziehungen zwischen Lichtbrechung, Dichte, Schmelzpunkt und chemischen Komponenten festlegen, bedürfen eines immer weiteren Ausbaues, um die volle chemische Analyse schließlich auf Ausnahmefälle zu beschränken.

Bei der Trennungsmethode wurde als schwere Lösung ausschließlich Clericilösung angewendet. Ihre Vorzüge werden die früher gebräuchlichen Lösungen immer mehr in den Hintergrund treten lassen. Als Trennungsgefäße wurden verwendet der Haradatrichter und ein Gefäß in Gestalt des Laspeyres'schen, jedoch größer und auf einer Seite mit Hahn versehen (Inhalt 150 ccm, zu beziehen durch Firma Weiss, Leipzig, Liebigstr.). Zur Trennung kleinerer Mengen wird mit Vorteil das kleine zwischen zwei Fingern zu haltende Laspeyres'sche Gefäß benutzt. Die Erfahrung zeigte, daß erst eine sehr feine Körnung (0,1 mm) es ermög-

licht, die verschiedenen Mineralkomponenten völlig rein voneinander zu trennen und auch die homogenen Körner von denen zu scheiden, die noch aus zwei oder mehreren Mineralarten bestehen. Bei der Bestimmung der spez. Gewichte von Mineralpulvern ergab sich, daß sich in mehreren Gesteinen das spez. Gewicht der Komponenten über einen ziemlich großen Bereich erstreckt, daß also ziemlich große Mischungsreihen vorhanden sind. Man muß dann unterscheiden 1. das spez. Gewicht des leichtesten und 2. das des schwersten Anteils und 3. das mittlere spez. Gewicht. Das mittlere spez. Gewicht hängt von der prozentualen Beteiligung der Mischungsglieder ab und ist im allgemeinen nicht das arithmetische Mittel des spez. Gewichtes der Endglieder, es kann nur mit der Pyknometermethode erhalten werden. Das spez. Gewicht der Endglieder ergibt die Schwebemethode. Das spez. Gewicht kann unter Berücksichtigung des erstrebten Zieles auf folgende Arten bestimmt werden: 1. Pyknometermethode, 2. Schwimmermethode, ein Glaszylinder, unten mit Seidengaze verschlossen, wird in das Gefäß getaucht, in diesen Glaszylinder, der nun schwere Lösung ohne Mineralpulver enthält, kann der Schwimmer getaucht werden. 3. Schwere Lösung wird herauspipettiert und gewogen, hier stört Mineralpulver nicht. 4. Der Brechungsexponent der schweren Lösung wird bestimmt und die Dichte aus einer Kurve abgelesen. 5. Ist nur sehr wenig Mineralpulver vorhanden, so verfährt man analog der Einbettungsmethode. In einem kleinen zylindrischen Gefäß, durch Aufkitten eines Glasrohres (3 mm hoch, 4 mm Durchmesser) auf einen Objektträger hergestellt und mit Deckglas verschlossen, beobachtet man unter dem Mikroskop Steigen oder Fallen in einigen Tropfen verschiedener Clericilösungen von vorher bestimmter Dichte. Gewichtsmäßige Trennung, zu welcher naturgemäß das feinste Pulver nicht abgesiebt werden darf, lieferte gute Resultate. Schottsche Glasfiltergefäße ermöglichen Auffangen, Waschen und Wägen in einem Gefäß. Mit Hilfe der Trennungsmethode angereicherte Erzkomponenten werden zweckmäßig in Schleiflack eingebettet und angeschliffen. Bei der Untersuchung des bekannten Pyroxengranulits von Hartmannsdorf gelang es nach den skizzierten Methoden trotz seiner Feinkörnigkeit, Ilmenit, Granat, Hypersthen, Klinopyroxen und Plagioklas vollkommen rein zur Analyse zu trennen. Hypersthen und Pyroxen wurden überdies in schwere und leichte Fraktionen geteilt und jede Fraktion analysiert. Mit Hilfe der Brechungsexponenten und durch Extrapolation konnten die ganzen Mischungsfelder diagrammatisch dargestellt werden. Welche Konstituenten einander ersetzen und welche konstant bleiben, konnte auf diese Weise ermittelt werden. Zur Bestimmung der quaternären Granaten wurden Dreiecksdiagramme für verschiedenen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Gehalt entworfen. Aus diesen Diagrammen läßt sich mit Hilfe von n, d und Fe, O3-Gehalt die Beteiligung der Komponenten bis auf 3 oder 4 Molprozente genau ablesen. Auch für die Hypersthene mit R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und für verschiedene Klinopyroxene konnten neue Diagramme gezeichnet werden.

Die Möglichkeit, mit Hilfe schwerer Lösung völlig reines Mineralpulver nach dem spez. Gewicht in verschiedene Fraktionen getrennt zu erhalten, wird auch in anderen Fällen eine Aufklärung über den Ersatz der einzelnen Komponenten bringen können. Es ist z. B. beabsichtigt, einen isomorph geschichteten Turmalin mit der Trennungsmethode in 4 oder

5 Fraktionen zu zerlegen und diese Fraktionen zu analysieren.

#### Die Erscheinung der Strahlungskristallisation.

Von

Boris Popoff, Riga.

Es werden die Ergebnisse von Untersuchungen wiedergegeben, die an Sphärokristallen mit Faserdrillung, vor allem an Sphärokristallen der verschiedenen Modifikationen des Malonamids und des Resorcins 1), zum Teil aber auch an denen anderer Substanzen, bei ihrer Entstehung aus dem Schmelzfluß, zwischen Objekt- und Deckglas, ausgeführt wurden. Es zeigte sich, daß die große Regelmäßigkeit in der Anordnung analog orientierter Einzelteile verschiedener Sphärokristallfasern nur eine Folge ihrer gemeinsamen Abhängigkeit von einem orientierenden, urkeimartigen Zentralkern sein kann. Dies führte zum genaueren Studium des Urkeimgebietes, und es konnten bei den untersuchten Substanzen, in entsprechend behandelten Präparaten, eigentümliche, gleichfalls sphärokristallisch gebaute Zentralkörper entdeckt werden, deren Ausbildung und Form jedesmal der kristallographischen Symmetrie der angewandten Substanz zu entsprechen schien. Die den Zentralkörper aufbauenden Kristallfasern waren dabei immer in kristallographisch anderen Richtungen gestreckt, als die Fasern des umgebenden Außenteiles des betreffenden Sphärokristalles. Durchschnitte parallel zu den Symmetrieebenen, die sich durch diese Zentralkörper legen ließen, ergaben meist zweiblattartige Figuren, deren Entstehung sich durch die Annahme erklären läßt, daß ein zu strahligem Wachstum befähigter Urkeim, in mehreren bestimmten kristallographisch verschiedenen Richtungen kristallographisch entsprechend gestreckte Kristallfäden ausschießen läßt. deren Einzelteile die dem Urkeim eigenen Strahlungseigenschaften besitzen, und daß kristallographisch verschieden gestreckte Kristallfäden auch verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen. Die verschiedenen Geschwindigkeitsverhältnissen entsprechenden, konchoiden-ähnlichen Begegnungskurven sind graphisch leicht zu konstruieren.

Um das Vorhandensein eines strahlungsartigen Kristallisationsvorganges zu beweisen, wurden mehrere Versuche angestellt. Einem wachsenden Sphärokristall der optisch zweiachsig-positiven Modifikation des Malonamids wurde ein von aneinanderstoßenden Dampfblasen gebildeter, kleine Öffnungen besitzender Schirm entgegengestellt, und es konnte gezeigt werden, daß

<sup>1)</sup> Vgl. Fred. Wallerant, Sur les enroulements hélicoidaux etc. Bull. Soc. Franç. Min. XXX, Bull. Nr. 2.

jedes kleine Faserbündelchen, nach dem Durchgang durch eine Schirmöffnung, sich wieder zu einem regelmäßigen Sphärokristall entwickelt, dessen Zentrum mit der entsprechenden Öffnung des Schirmes zusammenfällt. Ferner gelang es, mit Hilfe eines zu diesem Zwecke gebauten Kristallisationstisches, eine Ablenkung der Anwachsrichtung eines parallelen Faserbündels eines Sphärokristalles beim Übergang in ein Gebiet anderer (größerer oder kleiner) Wachstumsgeschwindigkeit, zu erhalten, die als eine der Brechung analoge Erscheinung zu betrachten ist. Besonders schön gestalteten sich Versuche mit ganzen Sphärokristallen, deren Zentren auf die Grenze zweier Gebiete verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit eingestellt wurden. Man erhielt auf diese Weise eine Ablenkung, gleichzeitig, sowohl zum als auch vom Einfallslot auf die Grenzebene der Wachstumsgeschwindigkeitsgebiete, was eine sehr charakteristische Verzerrung der normalen Sphärokristallstruktur mit sich brachte.

Es lassen sich die Hauptergebnisse der Untersuchung in folgendem zusammenfassen:

Der Kristallisationsvorgang, der zur Bildung aller echter Sphärokristalle führt, wird, wie auch die gewöhnliche Kristallbildung, durch die Entstehung von Kristallkeimen eingeleitet, die infolge besonderer Wachstumsbedingungen zu strahligem Wachstum befähigt sind, das sich in einer strahligen Anlagerung dem Urkeim ähnlicher, gleichfalls zu strahligem Weiterwachsen befähigter Einzelteile bekundet. Das Wachstum findet in bestimmten, bevorzugten Richtungen statt, die den Achsen der wichtigsten Zonen zu entsprechen scheinen. In diesen Richtungen geschieht die Faserentwicklung. Kristallographisch verschiedene Richtungen entsprechen verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten, wobei infolge des strahligen Charakters der Erscheinung die langsam anwachsenden Ausbildungsformen von den schneller anwachsenden umhüllt und gleichsam erstickt werden, so daß zuletzt nur die Ausbildungsform mit der größten Wachstumsgeschwindigkeit zur alleinigen Ausbildung gelangt. Es bildet sich auf diese Weise ein anfänglich ziemlich kompliziert begrenzter, nabelartige Vertiefungen tragender Körper, dessen Form, bei weiterem Fortwachsen, sich als immer mehr und mehr der Kugelform nähert. Der ideale Endkörper der Strahlungskristallisation ist immer eine Kugel, deren Oberfläche immer eine Oberfläche der größten Wachstumsgeschwindigkeit ist, und hierin liegt vielleicht der größte Unterschied zwischen den Gestalten, welche die normale Kristallisation einerseits und die Strahlungskristallisation andererseits zeitigt.

Der Ausdruck Strahlungskristallisation soll nicht allzu wörtlich genommen werden. Es trifft nur das Äußere der Erscheinung. Wie letztere in ihren Einzelheiten vor sich geht und zu deuten ist, wie sie mit unseren Vorstellungen von dem kristallinen Bau in Einklang zu bringen ist und was die Ursachen sind, die sie ins Leben rufen, sind Fragen, die nur ein weiteres Studium der Erscheinung zu beantworten im stande sein wird.

# Über künstlich und natürlich umgeformtes Steinsalz und seine Rekristallisation.

Von

FRIEDRICH RINNE, Leipzig.

Es handelt sich bei den in der Überschrift erwähnten Verhältnissen um zwei besonders hervorstechende Eigenschaften des Steinsalzes und, beiläufig gesagt, auch des Sylvins; es stellen diese Salze in mechanischer Hinsicht in der Tat gewissermaßen Parallelfälle zu den geschmeidigen Metallen vor.

I.

Was die künstliche Deformation des Steinsalzes anlangt, so ist wohl einem jeden Mineralogen der Versuch aus eigener Erfahrung vertraut, längliche Spaltstücke des Materials zu biegen oder zu drillen, ein Vorgang, der wie bekannt, bei etwas erhöhter Temperatur oder bei Ausführung in Wasser überraschend leicht vor sich geht bis zu dem Ergebnis des MILCHschen kristallographischen Scherzes, die chemische Formel NaCl aus gebogenen Spaltstücken von Steinsalz zu formen. Das Material bleibt bei solchen starken Deformationen klar durchsichtig, zum Zeichen, daß dabei keine, mit Hilfe gewöhnlicher Optik wahrnehmbare Risse entstanden sind. Stellt man in solchen Präparaten Spaltrisse künstlich her, so zeigen sie einen kontinuierlichen, den Umrissen angepaßten Verlauf. Das Lauediagramm erweist sich asteristisch und zwar, wie ich hinzufügen kann, mit einer Strahlenlänge und Bandformung, die sich völlig durch den jeweiligen Biegungsgrad erklärt, so daß man sonstiger Annahmen für den in Rede stehenden Asterismus nicht bedarf.

Zu noch weitergehenden Umformungen gelangt man bei einer Einbettung der Steinsalzspaltstücke in Kupferhülsen, die außer dem Versuchsobjekt mit Paraffin, Alaun oder Blei beschickt und einer Pressung ausgesetzt werden. Begnügt man sich mit einer geringen Zusammendrückung, so entnimmt man dem Druckgefäß nach dem Befreien des Steinsalzes von seiner Umhüllung Gebilde, die, wechselnd mit der kristallographischen Lage der Spaltstücke zur Preßrichtung, als geometrisch trigonale, rhombische, monokline oder trikline Körper erscheinen und dabei mehr oder minder verrundete Kanten und Flächen aufweisen. Die ganze Erscheinung solcher Druckkörper weist recht deutlich den Charakter mechanisch gequälten

Materials auf. Bei schneller Ausführung des Versuches kommt es zu Rißbildungen im Steinsalz und damit zu einer mehr oder minder weitgehenden weißlichen Trübung.

Preßt man die Hülsen noch stärker zusammen, was bei Verwendung von geglühtem Kupfer als Mantelmaterial und zugleich allmählicher Beanspruchung in sehr weitgehendem Maße möglich ist, so wird das Steinsalz ungemein stark deformiert ohne seinen Zusammenhalt zu verlieren. Die entstandenen ausgeprägt plattigen Erzeugnisse lassen gelegentlich einen sich spitz auskeilenden Rand erkennen, der meißelartig in die Umhüllung eindrang. Die Oberfläche der Platten ist wellig ausgestaltet, wohl entsprechend dem HELMHOLTZ'schen Prinzip der Ausbildung von Grenzflächen sich aneinander herbewegender Körper, und zwar hier unter den besonderen Bedingungen einer radialen Wanderung der gepreßten Massen. Die Mächtigkeit der Präparate wechselt, gelegentlich wird sie örtlich gleich null, d. h. die Platten sind löcherig durchgequetscht. Im allgemeinen bleibt die Durchsichtigkeit erhalten. Zudem zeigen die Präparate keine irgend beträchtlichen optischen Anomalien, sehr im Gegensatz zu dem ohne Umhüllung bei gewöhnlicher Temperatur gedrückten Steinsalz, das sich aus Translationssystemen mit kräftiger Doppelbrechung zusammensetzt.

#### II.

Ausgezeichnete künstliche Rekristallisationen an gebogenem Steinsalz sind durch Gross und Kindt bekanntgegeben. Man kann die Erscheinung vielleicht als die der Sammelkristallisation einer unendlichen Zahl gespannter, nicht ganz paralleler Kristallteile auffassen. Oberflächlich erscheinen solche rekristallisierten Partien etwas matt gegenüber den glatten noch nicht umgebauten Teilen der Präparate. Die vorher von Stelle zu Stelle gekrümmte Spaltbarkeit wird völlig gleichmäßig und das asteristische Röntgenbild durch ein mehr oder minder normales ersetzt.

Einen weiteren Anhalt für trockene Sammelkristallisation gewinnt man durch den Vergleich von Laueaufnahmen an fein gepulvertem, also mechanisch kräftig beanspruchtem und danach plattenförmig gepreßtem Steinsalz vor und nach dem Tempern. Liefern die nicht erhitzten Proben auf der photographischen Platte lediglich eine diffuse optische Wirkung um den Einstich des Primärstrahles, so zeigen sich in dem einige Stunden mäßig hoch erhitzten Steinsalz die Einstiche der einzelnen Sekundärstrahlen in wirrer Aggregierung mit allmählich wachsender Deutlichkeit. Der Sylvin liefert solche Anzeichen der Rekristallisation schon bei Zimmertemperatur, Steinsalz auch bereits bei  $100^{\circ}\,\mathrm{C}$ .

#### III.

Die natürlichen Deformationen von Steinsalzlagerstätten sind sehr bekannte und drastische Erscheinungen; es gibt wohl kein Material, das die mechanischen Umstände der Lagerfaltung, Zerrung und Stauchung in mannigfaltigerer Art als das Steinsalz zeigt. Im Gegensatz dazu treten bei der Betrachtung der einzelnen Kristalle solcher dislozierten Lagerteile die bei manchen anderen Stoffen üblichen Zeichen für natürliche mechanische Beanspruchung, wie Biegung, Stauchung, Zerrung, Translationen, optische Differenzierungen, im allgemeinen beim Steinsalz nicht, oder

wenigstens nicht in großer Verbreitung heraus. Immerhin findet man solche Erscheinungen gelegentlich bei Steinsalz und auch Sylvin, da, wo diese in tonigen Mitteln lagern, so stellenweise bei den mächtig dislozierten Hartsalzen des Vorkommens von "Glückauf" Sondershausen. Die betreffenden Proben, die NAUMANN geschildert hat, zeigen im mikroskopischen Bilde eine typische Durchbewegungstextur nach Art kristalliner Schiefer.

Ein wesentlicher Grund dieses Zurücktretens mechanischer Umstände an den einzelnen Kristallen auch bei offensichtlich tektonisch stark beanspruchten Lagerstätten wird darin liegen, daß, gerade wie es bei den Metallen geschieht, die Deformationscharaktere durch eine nachträgliche Rekristallisation verwischt werden. Bei den Salzen wird im übrigen hierbei eine humide Sammelkristallisation, also ein Lösungsumsatz, gewirkt haben. Es ist anzunehmen, daß z. B. die Absätze in dem deutschen Zechsteinsalzsee sich in grusiger Form vollzogen und nicht in der Art der jetzt so oft vorliegenden grobkörnigen, klaren Massen. Das spätige Aussehen der in Rede stehenden Salzmassen ist wohl erst nachträglich durch Kornvergröberung im Lösungsumsatz zustande gekommen. Natürlich folgt die Spaltbarkeit dem jetzt vorliegenden kristallographischen Gefüge, und letzterem entsprechend sind auch die zarten Einschlüsse angeordnet.

Ähnlich möchte ich die einzeln im Ton der Bohrkerne von Gräfentonna in Thüringen liegenden Steinsalzkristalle deuten, die in so ungemein ausgeprägter Art die Formmerkmale einer mechanischen Deformation aufweisen. In der Hinsicht gleichen sie durchaus den erwähnten künstlich deformierten Steinsalzkristallen. Bei einer Beschreibung der Gebilde hob ich seinerzeit bereits den eigenartigen Umstand heraus, daß die Spaltrisse nicht wie die Kristallform verbogen erscheinen, sondern an der äußeren Begrenzung unter schiefen Winkeln absetzen, dabei indes einheitlich durch die ganze Masse des Kristalls hindurchgehen. Ebenso liegen die Verhältnisse bezüglich der zarten staubförmigen Einschlüsse in den Gräfentonnaer Kristallen. Alle diese Umstände lassen sich nunmehr sehr wohl bei Annahme einer nachträglichen Vereinheitlichung der durch den Gebirgsdruck deformierten Kristalle durch Rekristallisation erklären.

# Über Spannungen und ihre Auslösung durch Bruch und Gleitung.

Von

FRIEDRICH RINNE, Leipzig.

1.

Die mit zahlreichen Lichtbildern verbundenen Darlegungen des Vortragenden gingen von der Unterscheidung primärer und sekundärer Spannungen aus. Erstere finden sich bei allen Verknüpfungen von Teilen zu einer höheren Einheit, wobei sich der zwangsweise Zusammenhalt von astronomischen Ausmaßen ab bis zu feinbaulichen Teildistanzen vollziehen kann. Letzteres ist der Fall beim Atom und Molekül, bei parakristallinen Stoffen und bei Kristallen. Die am Schluß der Reihe genannten beiden Gruppierungsformen ermöglichen eine Untersuchung der Spannungsverteilung mittels polarisierten Lichtes, sofern nicht, wie bei den regulären Kristallen, die Aggregierung der Feinbauteile eine Orientierung gleicher primärer Hauptspannungen in drei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen mit sich bringt. Die Auslöschungsrichtungen einer doppelbrechenden Platte sind in bekannter Art Funktionen der Verteilung der optischen Hauptrichtungen und damit der inneren Hauptspannungsvektoren.

Sekundäre Spannungen sind Zusätze zu den primären Spannungen und in feinbaulichem Sinne durch Atomverlagerung und daraus sich ergebende Atomumformungen bedingt. Erstrecken sich die Areale solcher Umformungen auf Dimensionen, die denen der Lichtwellen angepaßt sind, so werden die sekundären Spannungen dem optischen Studium zugänglich. Durch Feststellung der Auslöschungsrichtungen gelangt man zu einem Spannungsnetz mit sich jeweils rechtwinklig schneidenden Linien. Die Kurven gleicher Auslöschung ergeben die Spannungsisoklinen und die optischen Isochromen vermitteln die Lage der Isotonen.

Hervorgerufen werden solche Erscheinungen der sekundären Spannungen vielfach im stofflichen Felde (z. B. bei isomorphen Mischungen), bei topochemischen Abbauvorgängen und bei Imbibitionen, durch magnetische und elektrische Kräfte (z. B. Kerreffekt), sowie durch mechanische Beanspruchung (Zug, Druck, Temperatureinflüsse). Den Demonstrationen des Vortragenden lagen Erscheinungen der letzteren Art zugrunde: es handelte sich dabei außer um qualitative Erörterungen um zahlenmäßige Festlegung der Beziehungen zwischen den optischen Umständen und der jeweils aufgewendeten Kraft. Die einschlägigen Diagramme von gleichmäßig und auch lokalisiert

gepreßten Glaspräparaten zeigten einen glatten Verlauf der solche Zahlen wiedergebenden Kurven. In einer Veröffentlichung im Zentralblatt für Mineralogie sollen letztere wiedergegeben werden. Das Gleiche gilt für die zahlenmäßige Auswertung der Diagramme gebogener, auch gekerbter Glasstreifen, sowie abgekühlter Glaskugeln.

2.

Wird die Spannung übermäßig, so löst sie sich durch Bruch, bzw. Gleitungsvorgänge aus. Ersteres zeigten Glaspräparate mit wandernden Sprüngen sehr schön, gleichwie die Beobachtung der Operation einer Kugeldruckprobe, sowie des Glasschneidens.

Hinsichtlich der Gleiterscheinungen, insbesondere der Form der sich hierbei einstellenden Grenzflächen wurde der Versammlung durch den Vortragenden die These unterbreitet, daß die HELMHOLTZsche Wellung nicht nur bei aneinander hergleitenden Paketen der Atmosphäre und von Flüssigkeiten, bzw. zwischen Gasen und Flüssigkeiten, zustande kommen kann, sondern eine verbreitete Erscheinung bei der Durchbewegung fester Körper ist. In mechanischer Hinsicht bietet ja die Materialienkunde vielfach Übergänge dar.

Nach Ansicht des Vortragenden sind die nach mannigfacher Beobachtung und durch prächtige photographische Aufnahmen bekannt gewordenen Erscheinungen an den Grenzflächen der atmosphärischen Luftpakete typisch für viele Verhältnisse der Durchbewegung fester Materialien. Das gilt nicht nur für kleinere Maßstäbe, sondern bis zu großen geologischen

Erscheinungen.

Wie etwa eine an der Wand eines Gefäßes entlang strömende Flüssigkeit entsprechend den Darlegungen von PRANDTL sich zufolge Stauung von der Begrenzungsfläche abhebt und weiterhin eine wellige Grenzfläche der entstandenen Flüssigkeitspakete sich ausbildet, um schließlich in eine Wirbelbewegung auszulaufen, oder wie die Erscheinungen der Atmosphärenschichtung es entsprechend an den "Kurs- und Böenlinien" durch Wolkenbildungen vortrefflich kennzeichnen, so findet man deren Analogien im kleinen bei Translations- und bei Zwillingsgleitungen, im großen Maßstabe öfter an Grenzflächen verschiedener Salze in den Salzlagern. Bei kristallinen Schiefern zeigt sich entsprechendes in der Herausbildung von Gesteinspaketen mit welliger Grenzfläche. Dabei kann das, ganz wie bei den Abschleifformen der sogenannten Zeppelinwolken, zu kleinen und großen Gesteinslinsen führen, wie man das in typischer Form z. B. bei Amphiboliten in Gneisen vorfindet. Auch die Flasertextur der kristallinen Schiefer dürfte als HELMHOLTZ sches Wellengefüge hierher gehören, gleichwie die helizitischen Texturen als Wirbelerscheinungen.

In großgeologischem Maßstabe finden sich analog aufzufassende Wellungen vielfach bei Überschiebungen, wobei als Beispiel der Sutan, sowie die großen und kleinen "Thrusts" des Schottischen Hochlandes demonstriert wurden und schließlich als gewaltiges Beispiel der geosynklinalen Gleitung und Stauwirbelung ein HEIMsches Profil des Alpenbaues. Der Mäanderverlauf der Gebirgszüge bei einer Grundrißbetrachtung der Erdoberfläche im großen erweckt die Anschauung, daß auch solche Erscheinungen der bandförmigen Aufstauung fester Materialien unter dem Gesichtspunkt der

Wellengleitung und Wirbelung betrachtet werden können.

## Über Toluyl-Enol.

Von

S. Rösch, Leipzig.

Die organische Chemie ist für den Kristalloptiker geradezu ein Kuriositätenkabinett, eine Fundgrube seltsamer Phänomene und rekordartiger optischer Verhältnisse. Leider ist erst eine verhältnismäßig kleine Zahl organischer Substanzen eingehend optisch erforscht. Über eine Substanz, die kürzlich von Herrn HEINEMANN im Inst. f. angew. Chemie zu Leipzig dargestellt wurde, soll hier berichtet werden. Die Untersuchung dürfte interessieren wegen der außergewöhnlichen Resultate, vielleicht aber auch wegen der etwas wenig geläufigen Methoden der Untersuchung.

 $CH_3-C_6H_4-CO-CH=C-C_6H_5$  ist ein Abkömmling des Dibenzoyl-OH

methan. Die Kristalle sind rhombisch mit tafeliger Ausbildung (100), Achsenverhältnis 3,092:1:1,166; goniometrisch konnte eine Reihe von Flächen gemessen werden, obwohl die Kristalle meist klein, die Oberflächen uneben sind. Auf der Tafel tritt die 1. positive Mittellinie aus, Achsenebene ist 010. Pleochroismus sehr schwach, blaßgelb, weiß.

Bei der Bestimmung der Brechungsverhältnisse versagten die Methode des Totalreflektometers und die Einbettungsmethode aus verschiedenen Gründen völlig, irgendeine Form der Kompensation konnte wegen zu großer Dispersion der Doppelbrechung nicht angewandt, künstliche Flächen für die Prismenmethode konnten nicht angelegt werden. Doch gelang an einem Kristall die Ermittlung von α an natürlichen Prismenflächen. Der Verlauf im Spektrum konnte von λ 760 bis λ 420 bestimmt werden. Ebenso gestattete eine Reihe von Individuen die Messung des Winkels 2 E der optischen Achsen. Um nun weitere Resultate zu gewinnen, wurde die selten angewandte Methode der spektralen Interferenzen versucht, die sehr gute Resultate ergab, zumal es durch die Güte von Herrn Dr. LÖWE im Zeißwerk möglich war, einige Spektrogramme von Interferenzfarben herzustellen. Aus den Spektralinterferenzen einer Reihe von Kristallen bei Beobachtung | 100 konnte die Doppelbrechung  $\beta - \alpha$  erhalten werden; die Ermittlung der absoluten Ordnungszahl Z jedes Interferenzstreifens geschah dabei auf eine, bisher wohl kaum bekannte Weise:

Es wurde die Anzahl der Interferenzstreifen gezählt, die bei monochromatischem Licht zwischen eine optische Achse und der 1. Mittellinie liegen, was in der Gleichung  $\alpha$  ( $\beta-\alpha$ ) =  $\lambda$ ·Z einer Variation von ( $\beta-\alpha$ ) entspricht, während Verwendung verschieden dicker Kristalle Variierung der Dicke d bedeutet. So wurden genügend viele Gleichungen zur Gewinnung aller Unbekannten erhalten. Aus  $\beta-\alpha$  konnte, da  $\alpha$  bekannt war,  $\beta$  berechnet, daraus und aus 2 E der Winkel 2 V, und schließlich die Brechung  $\gamma$  bestimmt werden.

Die Resultate, die teils in Kurvenform, teils in Darstellungen der optischen Bezugsfläche in wahren Dimensionen gezeigt wurden, sind nun folgende: es wachsen vom roten bis zum violetten Spektralende:  $\alpha$  von etwa 1,635 bis 1,690,  $\beta$  von 1,644 bis 1,805,  $\gamma$  von 1,932 bis 2,359, 2 E von 30° bis 130°, 2 V von 22° bis 60°; demgemäß sind die Doppelbrechungen:  $\beta - \alpha = 0,009$  bis 0,115,  $\gamma - \alpha = 0,297$  bis 0,669,  $\gamma - \beta = 0,288$  bis 0,554. Die enorme Doppelbrechung bedingt sehr große Abweichung zwischen optischer Achse und Strahlenachse; für den Winkel  $\delta$  zwischen ihnen wurde berechnet 3,4° im Rot, 15,6° im Violett.

Durch die außerordentlich starke Dispersion der Doppelbrechung, speziell für  $\beta-\alpha$ , sind stark anormale Interferenzfarben bedingt; diese konnten in Präparaten demonstriert, und auf Grund von Berechnungen im Helmholtz'schen Farbendreieck eingezeichnet, und daraus abgeleitet in einer Zusammenstellung von Plättchen aus dem Ostwald'schen Farbenatlas vorgeführt werden. Die letztgenannte Reihe bildet beim Vergleich mit dem Mikroskopbild eine gute Kontrolle auf alle Berechnungen und Messungen, die auf andere Weise nicht kontrolliert werden konnten.

Infolge der aufgedeckten außergewöhnlichen optischen Verhältnisse dürfte sich Toluyl-Enol zur Demonstration einer Reihe interessanter Erscheinungen gut eignen, so Dispersion der Achsen, anomale Interferenzfarben, Dispersion der Doppelbrechung, konische Refraktion.

#### Über Analyse und Darstellung der Interferenzfarben.

Von

S. Rösch, Leipzig.

Die Analyse der Interferenzfarben ist bereits von einer Reihe von Forschern gefördert worden, so daß hierüber wenig prinzipiell Neues gesagt werden kann. Anders steht es mit ihrer Darstellung. Die exakte Bestimmung einer Interferenzfarbe ist nur möglich auf Grund der Joung-HELMHOLTZ schen Theorie der 3 Farbenempfindungen des Auges. Man hat die betreffende Farbe in ihr Spektrum aufzulösen, das bei Interferenzfarben stets einen wellenförmigen Verlauf mit Intensitätsmaximis und -minimis hat; dabei ist die Einheit der Intensität für alle Farben gleich anzusetzen, im Gegensatz zum Spektrum der physiologischen Empfindung des Auges bei Sonnenlicht; die Maxima haben somit im ganzen sichtbaren Gebiet gleiche Höhe. KÖRNIG und DIETERICI haben zuerst für jede Stelle des Spektrums weißen Lichtes die Größe jeder der drei Grundempfindungen bestimmt, FRANZ EXNER hat die Messungen verbessert; die Kurven der 3 Grundempfindungen R, G und V sind im Weißspektrum so eingetragen, daß ihre Flächeninhalte gleich sind. Man hat nun im Spektrum der zu prüfenden Farbe jeden Wert mit den entsprechenden Werten der 3 Gr.-Kurven zu multiplizieren, und erhält 3 neue Kurven, die ihre Minima an den gleichen Stellen haben wie das ursprüngliche Interferenzspektrum. Planimetriert man diese Kurven aus, so erhält man für die Flächeninhalte 3 Zahlen, die Komponenten der Interferenzfarbe für R, G und V. Diese Komponenten können nach den bekannten Sätzen der Schwerpunktkonstruktion in ein Farbendreieck eingezeichnet werden, das als Ecken die 3 Grundempfindungen, als Mittelpunkt den Ort für Weiß enthält.

In dieser Darstellungsart wurden im Dreieck die Orte der Spektralfarben, der Newton'schen Farben und der Interferenzfarbenskala für Toluyl-Enol ( $\beta-\alpha$ ) gezeigt; sie stellen Kurven dar von charakteristischem Aussehen.

Zur Veranschaulichung ist es weiterhin angenehm, und erwies es sich als nützlich, die errechneten Farben mit Hilfe des Ostwald'schen Farbnormenatlas zu realisieren. Dazu ist nötig, für jede Farbe aller Ostwaldschen Farbenkreise den Ort im Farbendreieck zu wissen. Eine dahingehende Untersuchung für die 1. Auflage des Farbenatlas von K. W. F. Kohlrausch vorgenommen, ist aber für den neuen wesentlich modifizierten Atlas noch

nicht durchgeführt. Es ist geplant, diese Bestimmung in der nächsten Zeit zu unternehmen.

Wichtig ist noch bei einer Farbe die Angabe ihrer Helligkeit; diese steht in gewisser Beziehung zu Ostwald's Schwarz-Weiß-Gehalt. Nach neueren Darlegungen von Fr. Exner kann die Helligkeit auch aus dem Spektrum der Farbe errechnet werden. Diese 3. Dimension, die zu Farbton und Sättigung im Farbdreieck hinzukommt, kann in einem 2. Diagramm zum Ausdruck gebracht werden, die das Dreieck ergänzt, z. B. bei den Newton'schen Farben in rechtwinkligen Koordinaten mit Keildicke als Abszisse, Helligkeit als Ordinate. Die beiden Bilder entsprechen dann dem Grundriß und Aufriß eines Raummodells und ermöglichen die Auswahl entsprechender Ostwald'scher Atlasfarben.

## Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen mit Hilfe eines neuen Universal-Röntgengoniometers.

Von

E. Schiebold, Leipzig.

Unter den röntgenographischen Methoden, die heutzutage zur Kristallstrukturbestimmung benutzt werden, weist die Drehkristallmethode besondere Vorzüge auf. Bei diesem Verfahren wird der Kristall während der Bestrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht um eine Achse kontinuierlich gedreht oder hin- und hergeschwenkt und die Interferenzen werden auf einer photographischen Platte (bzw. auf einem Film) aufgefangen. Dabei werden auch die zur Drehachse schrägliegenden Interferenzen registriert, wodurch man mit einem Schlage eine große Zahl von Daten erhält, die in Verbindung mit der bekannten Wellenlänge mit großer Sicherheit eine Bestimmung der Netzebenenabstände und primitiven Translationen des Raumgitters ermöglichen. Leider kann das Gleiche nicht bei der Indizesbestimmung der reflektierenden Netzebenen aus dem Drehkristalldiagramm behauptet werden, vielmehr ergeben sich hierbei grundsätzliche Schwierigkeiten, die eine eindeutige Feststellung der Indizes und damit die Sicherheit der Raumgruppenbestimmung gefährden.

Es sei  $\varrho$  der Winkel einer Netzebenennormale (hkl) mit der Drehachse,  $\varphi_0$  der Winkel (Azimut) der durch Drehachse und Netzebenennormale gelegten Meridianebene (E) mit der durch Drehachse und Primärstrahl gelegten Meridianebene (E<sub>0</sub>) (Nullmeridian) vor Beginn der Drehung (Ausgangsstellung), so sind durch  $\varrho$  und  $\varphi_0$  die Indizes bezüglich der kristallographischen Achsen festgelegt. Bei der Drehung kommt die Reflexion mit dem Glanzwinkel a in dem Augenblick zustande, wo die Meridianebene E mit dem Nullmeridian E<sub>0</sub> den Azimut-Winkel  $\varphi = \varphi_0 + \psi$  einschließt, wo bei  $\psi$  der Drehwinkel und cos (180° –  $\varphi$ ) = sin a/sin  $\varrho$  bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse ist. Sei  $\varrho_R$  die Poldistanz und  $\varphi_R$  das Azimut des reflektierenden Strahles bezgl. des Nullmeridians, so läßt sich aus den rechtwinkligen Koordinaten der Interferenzpunkte:  $\mathbf{x}' = \mathbf{R}$  tg  $\varphi_R$ ,  $\mathbf{z}' = \mathbf{R}$  cotg  $\varrho_R$ /cos  $\varphi_R$  1) im üblichen Falle der feststehenden photographischen Platte bzw.  $\mathbf{x}' = \mathbf{R}$   $\frac{2\pi}{360^{\circ}}$   $\varphi^0_R$ ,  $\mathbf{z}' = \mathbf{R}$  cotg  $\varrho_R$  bei fest-

<sup>1)</sup> R = Platten- bzw. Filmradius.

stehendem photographischen Film senkrecht zum Primärstrahl wohl der Winkel  $\varphi$  aus den Beziehungen:  $\cos \varrho_{\rm R} = 2 \sin \alpha \cos \varrho$ ,  $\cos 2 \alpha = \sin \varrho_{\rm R} \cos \varphi_{\rm R}$  mit der obengenannten ermitteln, nicht aber der Winkel  $\varphi_0$ , da der Drehwinkel  $\psi$  für jede Netzebene je nach der Ausgangsstellung verschieden ist und aus dem Diagramm nicht direkt bestimmt werden kann. Wenn es auch meistens gelingt, aus dem  $\varrho$ - und  $\alpha$ -Winkel (quadratische Form) bei Beachtung der Konstanz des auf die Drehachse bezüglichen Index längs einer Schichtlinie erster Art die Indizes der Interferenzpunkte abzuleiten, so können doch infolge der Unkenntnis des Parameters  $\psi$  vor allem in solchen Fällen Zweifel entstehen, wo ungleichwertige Netzebenen gleiche oder nahezu gleiche  $\varrho$ - und  $\alpha$ -Werte haben, so daß die Interferenzpunkte gänzlich oder nahezu zusammenfallen. Dies kommt besonders bei niedrig symmetrischen Kristallen häufig vor, da das Diagramm einer Zusammenklappung des reziproken Gitters in einer Meridianebene durch die Drehachse in gewisser Weise entspricht.

Diesem Übelstand durch Verwendung von Präzisionsapparaturen abzuhelfen, welche auch sehr kleine Differenzen von  $\varrho$  und  $\alpha$  aufzulösen gestatten, führt nicht immer zum Ziele, da die wenigsten Kristalle so einwandfrei aufgebaut sind, daß spektroskopisch scharfe Interferenzlinien entstehen. Die Sicherheit der Indizesbestimmung nimmt bedeutend zu, wenn man auf die volle Drehung um  $360^{\circ}$  verzichtet und den Kristall nach dem Vorgange des Verfassers nur um kleine Winkel um die Ruhelage hin- und herschwenkt. Dadurch kommt nur ein kleiner Ausschnitt des reziproken Gitters für die Reflexion in Betracht, so daß die Gefahr einer zufälligen Überdeckung stark vermindert wird. Daneben ist die Benutzung der Schichtlinien 2. Art und die weitgehende Heranziehung graphischer Auswertungs- und Kontrollmethoden (Indizesfeld) von großem Vorteil.

Eine völlig zwangsläufige Indizesbestimmung ist dann gewährleistet, wenn der dritte Parameter  $\psi$  unabhängig gemessen wird. Dazu ist u. a. eine Kombination zweier Drehkristallaufnahmen, die gleichzeitig auf einer feststehenden photographischen Platte (bzw. Film) und einer synchron mit dem Kristall mitgedrehten Platte (bzw. Film) erzeugt werden, gut brauchbar. Im letzteren Falle (Anordnung nach H. SEEMANN) sind die rechtwinkligen Koordinaten eines Interferenzpunktes mit den Winkeln:  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$ ,  $\psi$  durch die Beziehungen x'' = R tg  $(\varphi_R - \psi)$ , z'' = R cotg  $\varrho_R$  cos  $(\varphi_R - \psi)$  (mitgedrehte Platte) bzw. x'' = R  $\frac{2\pi}{360^{\circ}}$   $(\varphi_R - \psi)$ , z'' = R cotg  $\varrho_R$  (mitgedrehter Film) verbunden. Durch Vermessung zusammengehöriger Punktpaare auf beiden Aufnahmen, deren Erkennung durch ihre Lage auf den Schichtlinien und ihre Intensität gesichert ist, wird aus x', y' zunächst  $\varrho_R$ ,  $\varphi_R$  und aus x'', y'' sodann  $\psi$  bestimmt und daraus das Anfangsazimut  $\varphi_0 = \varphi - \psi$ . Die Kenntnis von  $\varphi_0$  ergibt dann auf ähnliche Weise wie

finden kann.

Der Verfasser beschreibt ein zur praktischen Ausführung dieser Methode geeignetes Instrument (Röntgengoniometer), das in Gemeinschaft mit C. Leiss konstruiert wurde. Das Instrument ist nach Art eines zweikreisigen Goniometers mit einem Horizontalkreis und zwei Vertikalkreisen konstruiert, welche mit einer festen und der beweglichen Filmtrommel

bei den Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer die Indizes der Netzebenen, wobei die stereographische Projektion weitgehende Anwendung (bzw. Plattenanordnung) verbunden sind. Der Kristall befindet sich auf einem besonderen Kristallträger, dessen Konstruktion eine möglichst weitgehende Verstellungsmöglichkeit erlaubt. Eine Schneide aus einer Wismut-Zinnlegierung gestattet die Vorzüge der Schneidenmethode zu verwenden. Die Hin- und Herbewegung des Kristalls wird durch eine Herzsteuerung besorgt, die für beliebige Drehwinkel eingerichtet ist.

Das Instrument ist sowohl für die Untersuchung von Einzelkristallen wie von kristallinen Aggregaten, insbesondere Metallen und Legierungen geeignet. Als gewöhnliches zweikreisiges Goniometer mit optischem Kollimator und Beobachtungsfernrohr dient es zur Vermessung von Einzelkristallen und zur optischen Orientierung der Präparate (insbesondere in Verbindung mit dem Polarisationsmikroskop), wobei der Übergang zur Röntgenuntersuchung ohne Änderung der Justierung des Präparats leicht erfolgen kann. Das Instrument dient außerdem auch zur Herstellung von gewöhnlichen Drehkristalldiagrammen, Debye-Scherrerdiagrammen und Laueaufnahmen, nachdem die bewegliche photographische Filmtrommel bzw. Platte entfernt und der Kristall oder das Präparat durch besondere Hilfsvorrichtungen in der geeigneten Stellung justiert wurde. Die Ausbildung des Apparats gestattet dabei eine hohe Präzision der Messungen.

In ähnlicher Weise ist die Untersuchung von Wachstums- und Deformationsstrukturen und die Orientierungsbestimmungen von Kristallen, insbesondere in gegossenen und kaltbearbeiteten Metallen und Legierungen möglich

Die vielseitige Verwendungsmöglichkeit des Instruments dürfte den Namen Universal-Röntgengoniometer rechtfertigen. 1)

Bezüglich der Einzelheiten der Konstruktion und Anwendung des Instruments wird auf einen demnächst erscheinenden Artikel des Verfassers (Fortschritte der Mineralogie Bd. 11) verwiesen.

#### Zur Quarzgefügeregel.

Von

#### WALTER SCHMIDT,

Leoben.

Nach der im Vorjahre auf der Tagung in Zürich referierten ausführlich in TSCHERMAK's Mitteillungen, Bd. 38, S. 393 veröffentlichten Methode wurden eine größere Anzahl Gesteine untersucht. Sie stammten aus einem Profile, das vom Hafner im penninischen Zentralgneise der Ostalpen durch die penninische Schieferhülle, untere und obere Radstädter Decken am Radstädter Tauern bis ins Oberostalpin gezogen wurde.

Es zeigte sich eine ziemliche Mannigfaltigkeit der Regelungsformen, die aber recht wohl sich in eine Reihe einordnen ließ. Es erwies sich, daß für die Stellung eines Gefüges in der Reihe nicht bloß die Bedingungen der Umformung, sondern auch die im Gestein beteiligten anderen Mineralien von Bedeutung sind.

Allen Regelungsformen gemeinsam ist, daß sich stets in der Schieferungsebene eine Richtung findet (die Richtung der Durchbewegung), die eine ausgesprochene Häufung der Quarzachsenlagen darstellt (Gammaregel SANDER's).

An der Spitze der Reihe stehen Gefüge, in welchen durch diese Richtung zwei Großkreise der Überbesetzung gehen, die mit der Schieferungsebene gleiche, aber von Fall zu Fall wechselnde Winkel bilden von 42 bis 90 Grad (Zweigürtelbilder). Solche von 60 Grad scheinen besonders bevorzugt zu sein. (Vgl. Sander, "Zur petr.-tektonischen Analyse". Jb. Geol. Bundesanst. Wien Bd. 26, S. 323 ff.)

Durch das Zusammenklappen der beiden Großkreise entwickelt sich daraus der Typus der Eingürtelbilder (Typus Muglgneis der früheren Darstellung), wobei aber immer noch das Maximum um den Schieferungspol deutlich quer auseinandergezogen bleibt.

Eine weitere Entwicklungsform, die gerne mit dem Dazutreten von reichlich Glimmer und besonders Kalzit zur Ausbildung kommt, ist die der sog. Kreuzgürtelregelung. Sie entsteht aus dem Eingürtelbild dadurch, daß die Häufungsstelle im Schieferungspole quer zum ersten Gürtel auseinandergezogen wird — sie kann zu einem vollständigen, meist lückenhaft besetzten Großkreise werden, der senkrecht zum ersten und der Schieferung steht (früher Typ Greiner-Val Piora). Bis weit herunter in der Reihe bleibt aber das Maximum der Gammaregelung hochbesetzt und scharf.

Der Versuch einer theoretischen Erklärung mußte sich zunächst mit dem Zweigürtelbild befassen. Als Leitfaden der Erklärung muß die Erfahrung der Metallographen dienen, daß die Regelung in einer Einordnung der dichtest besetzten Raumgittergeraden und Ebenen in die Richtungen der Umformung besteht, als welche bei uns Schieferungsebene und Richtung der Durchbewegung wirken.

Nach den Untersuchurgen NIGGLI's in "Beziehungen zwischen Struktur und äußerer Morphologie von Quarz", Zeitschr. f. Krist. Bd. 63, S. 295, sind als dichteste Raumgitterrichtungen anzusehen [0001], [2110], [2113].

Die Häufungsstelle der Gammaregelung entspricht unmittelbar der Einstellung von [0001] in die Durchbewegungsrichtung.

Bezüglich der beiden Großkreise mit ihren Häufungsstellen in der Quernormalebene ist aber zunächst auszusagen, daß sie nicht rein durch Einstellung einer anderen Gitterebene in die Schieferungsebene entstehen können, da ja ihr Winkel nicht feststeht. Hier muß eine Konkurrenz zweier verschiedener Gitterebenen mitspielen, die je nach dem Gang der Reibungsverhältnisse mit den äußeren Bedingungen zu verschiedenen Endlagen führen kann.

(1011) mit [2110] als Gleitrichtung führt zu einer Häufungsstelle im Querkreis, die 38 Grad gegen die Schieferungsebene geneigt ist und die schrägsten der aufgefundenen Großkreise mit der Neigung 42 Grad scheinen im wesentlichen so entstanden zu sein. Für die anderen muß man aber nach einem Konkurrenten suchen, und der ergibt sich in der dritten Gleitmöglichkeit [2113] in etwa (2112), die für sich eine Häufungsstelle im Längskreis unter 41 Grad zur Schieferung ergeben würde. Die Konkurrenz beider führt zu Zwischenlagen der besetzten Großkreise, wobei die Neigung 60 Grad als Symmetrale bevorzugt sein kann. Hingewiesen sei auf die Übereinstimmung dieser Anschauung mit den Erfahrungen der BÖHM'schen Streifung, auch hier treten neben Lagen, die der Basis nahe stehen, solche auf, die nahe der Rhomboederfläche liegen, aber auch flachere Rhomboeder werden gemeldet. Sie hat also die Lagen, welche als Normalflächen zu unseren besetzten Großkreisen gefordert werden, kann also recht wohl als Zerrüttung des Raumgitters durch Translation gedeutet werden. MÜGGE, BECKE. SANDER, FISCHER, vgl. des letzteren "Mechanisch bedingte Streifung an Quarz". Centralbl. f. Min., Bd. 25, S. 210.

Die Eingürtelregelung entsteht aus der Zweigürtelregelung durch Zusammenklappen der beiden Großkreise, was insbesondere auf erhöhte Beteiligung der Translationsrichtung [2113] zurückzuführen ist.

Die weitere Entwicklung zu Kreuzgürtelbild ist aber auf einen anderen Einfluß zurückzuführen. Es wird die Anhäufung im Schieferungspol in der Querrichtung auseinandergezogen, die Anhäufung der Gammaregelung bleibt dagegen scharf. Es läßt sich dies unschwer dadurch erklären, daß wohl die Einregelung der Gittergleitrichtung in die Großgleitrichtung noch in ähnlicher Schärfe erfolgt wie früher, dagegen auf die Einregelung der Gittergleitfläche in die Großgleitfläche nicht mehr derselbe Wert gelegt wird. Das Korn darf daher um die Großgleitrichtung pendeln. Für die Darstellung der Gammaregel führt dies zu keiner Beeinträchtigung der Schärfe, da in diesem Falle die eingeregelte Gitterrichtung mit der vermessenen optischen Achse zusammenfällt, das Pendeln kann daher nicht zur

Darstellung kommen. Alle anderen Einregelungen, bei denen die vermessene Richtung mit der sich einregelnden Fläche einen Winkel bildet, müssen dieses Pendeln zeigen. Für mich bildet diese Erfahrung einen Beweis dafür, daß bei der Schieferung eine in der Schieferungsebene liegende Gerade ausgezeichnet ist als Hauptbezugsrichtung der Regelung, was wohl mit der früher vorausgenommenen Anschauung in Einklang zu bringen ist, daß es sich bei diesen Beispielen um eine Regelung nach Gleitung und nicht nach Hauptbeanspruchungsrichtungen handelt.

Hingewiesen wurde noch auf die tektonischen Ergebnisse dieser Gefügeuntersuchungen, die die unmittelbare Festlegung der Durchbewegungs-

richtung ermöglicht, wie an zwei Beispielen gezeigt wurde.

#### Über die Anwendungen der mineralogisch-petrographischen Methodik in Bergbau, Aufbereitung und Hüttenkunde.

Von

H. Schneiderhöhn, Freiburg i. Br.

Für den Bergbau haben die neuen lagerstättenkundlichen Erkenntnisse der letzten Jahre, welche hauptsächlich von Mineralogen gewonnen wurden, großen Wert: vor allem die Einführung des Erzmikroskops, die Anwendung der chemischen Gleichgewichtslehre auf die lagerstättenbildenden Vorgänge, insbesondere die klare Erkenntnis der ungeheueren Bedeutung, welche die Erstarrungsvorgänge des Magmas und seiner leichtflüchtigen Bestandteile für das Zustandekommen der magmatischen Lagerstätten haben, und endlich die scharfe Betonung der typomorphen Kennzeichen und paragenetischen Merkmale der einzelnen Lagerstättengruppen. Einen noch weiteren Ausblick für die Lagerstättenwissenschaft eröffnen die Fortschritte in der Entwicklungsgeschichte der einzelnen großen Magmeneinheiten der Erde mit ihren Metallprovinzen und Metallepochen, und endlich die Geochemie. - Eine stets größere Anwendung gewinnt im praktischen Bergbaubetrieb heute schon die mineralogisch-mikroskopische Methodik. Eine fortlaufende Registratur des Mineralbestandes und Gefüges der Lagerstätten ist anzustreben und im Verein mit fortlaufenden Föderanalysen schaubildlich darzustellen. Besonders wichtig werden solche mikroskopische Untersuchungen zur Beurteilung von Oxydations- und Zementationszonen, ebenso zur Auffindung und Verfolgung geringer Edelmetallgehalte.

In der Aufbereitungstechnik hat seit 1920 die mineralogischmikroskopische Untersuchung der Konzentrate, Zwischenprodukte und Abgänge große Fortschritte gemacht. Nicht nur bei Aufbereitungsversuchen wird sie jetzt angewandt, sondern auch bereits in sehr vielen Aufbereitungs-

anlagen im laufenden Betrieb als Betriebskontrolle.

Ein engeres Zusammenarbeiten zwischen dem theoretisch und experimentell arbeitenden Hüttenmann und dem Mineralogen findet vielfach noch nicht in dem Maße statt, wie es zum Nutzen der Praxis zweifellos erwünscht wäre. Ansätze sind hierzu gemacht in der Identifizierung der

22

Einschlüsse im Stahl mit Hilfe mineralogisch-mikroskopischer Methoden. Auf weiteren Gebieten, welche den Hüttenmann interessieren, haben besonders in der Untersuchung feuerfester Rohstoffe und Produkte, sowie in der Formsanduntersuchung Mineralogen grundlegende Arbeiten geleistet.

Schließlich wurde auf die Wichtigkeit der neuesten kristallographischen Erkenntnisse für Hüttenkunde und Werkstoffbearbeitung hingewiesen. (Der Vortrag wird ausführlich veröffentlicht in der Berg- und hüttenmännischen

Zeitschrift "Glückauf" Essen.)

## Über Zwillingslamellen von Magnetit.

Von

H. SEIFERT, Berlin.

Gittergeometrische Überlegungen und Beobachtungstatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß am Magnetit folgende drei Schiebungsschemata verwirklicht sind:

(1) 
$$K_1 = (111)$$
  $K_2 = (11\overline{1})$ 

(2) 
$$K_1 = (111)$$
  $K_2 = (11\overline{3})$ 

$$\begin{array}{lll} (1) & {\rm K_1} = (111) & {\rm K_2} = (11\overline{1}) \\ (2) & {\rm K_1} = (111) & {\rm K_2} = (11\overline{3}) \\ (3) & {\rm K_1} = (331) & {\rm K_2} = (11\overline{3}). \end{array}$$

Schema (1) ist das bereits von A. GRÜHN experimentell ermittelte; (2) und (3) sind keine Gitterschiebungen.

#### Die beim Brennen von Kaolin entstehenden Phasen.

Von

K. Spangenberg, Kiel.

Über den Entwässerungsvorgang des Kaolins weiß man nicht viel mehr, als daß er bei etwa 550° sein Wasser verliert, was sich auf der Erhitzungskurve durch einen deutlichen endothermen Effekt kennzeichnet. Über die Natur des dabei entstehenden Entwässerungsproduktes ist man aber bisher ebensowenig unterrichtet, wie man genau weiß, welcher Reaktion die starke exotherme Erscheinung auf der Erhitzungskurve bei etwas über 900° zuzuschreiben ist. Sowohl Polymerisation (d. i. Kristallisation) der nach dem Entwässern "amorph" vorliegenden Tonerde wie auch Sillimanitbildung werden hierbei vermutet. Bisher sind nur wenige Daten zu diesen Streitfragen an mineralogisch eindeutig charakterisiertem, noch seltenere an gut kristallisiertem Material erhalten worden. In Gemeinschaft mit Fräulein I. Rhode wurden daher an Pholerit von Neurode in Schlesien, einem chemisch wohlbekannten reinen Material, dessen Nakritblättchen eine mittlere Größe von etwa 0,030 mm besitzen, die folgenden Versuche zur Aufklärung der noch offenen Fragen unternommen.

1. Entwässerungsvorgang. In Übereinstimmung mit einigen der älteren Autoren 1) wurde der Beginn der Wasserabgabe tiefer als der Haltepunkt auf der Erhitzungskurve angibt, bei etwa  $430^{\circ}\pm10^{\circ}$  gefunden. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei diesen Temperaturen außerordentlich langsam, bei  $440^{\circ}$  werden in 48 Stunden erst etwa ein Viertel des Gesamtwassergehaltes abgegeben. Bei höheren Temperaturen steigert sich die Geschwindigkeit beträchtlich, so wird bei  $650^{\circ}$  bereits in einer Stunde so gut wie alles Wasser entbunden; ein geringer Rest, etwa  $0.5^{\circ}/_{0}$ , d. h. etwa  $3^{\circ}/_{0}$  des gesamten  $H_{2}O$  bleibt jedoch auch dann noch, selbst bei langer Dauer des Glühens festgehalten und verliert sich erst, wenn der als Brennprodukt zunächst entstehende "Metanakrit" bei über  $860^{\circ}$  in einen anderen Zustand übergeht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist auch sehr stark von der Korngröße abhängig; ob dies auch mit der Zersetzungstemperatur der Fall ist konnte mit der rohen Versuchsanordnung nicht bestimmt werden.

<sup>1)</sup> J. V. Samoiloff bei Tammann und Pape, Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 127 S. 45 sowie H. S. Houldsworth and J. W. Cobb, Transact. Ceramic. Soc. London, Bd. 22, S. 118.

- 2. Metanakrit. Das bei langsamer oder schneller Entwässerung in dem Temperaturbereiche auch bei tagelanger Brenndauer entstehende Produkt hat folgende Eigenschaften:
- a) Optisch: Es liegt eine äußerlich unverändert erscheinende Pseudomorphose wie etwa bei beglühten Glimmern vor, nur ist das von F. RINNE 1) als Metanakrit bezeichnete Produkt im Gegensatz zu diesen nach RINNES röntgenographischer Prüfung ein völlig zusammengestürztes Gitter. Die Lichtbrechung erniedrigt sich mit steigendem Wasserverlust anfangs linear von 1,568 bis zu 1,535, wenn der Glühverlust etwa 10 % beträgt; von da an sinkt die Lichtbrechung schneller bis zu 1,464. Die Doppelbrechung der Blättchen bleibt hierbei vollkommen erhalten. Die Blättchen erscheinen bisweilen parallel der Blätterung aufgerissen. Daß das Material optisch einachsig geworden ist, hat bereits F. RINNE hervorgehoben.

b) Chemischer Abbau. Die Metanakritphase ist dadurch besonders gekennzeichnet, wie insbesondere seit SOKOLOFFS 2) Untersuchungen an "Kaolinen" bekannt ist, daß sie bei Behandlung mit heißer Salzsäure leicht in Lösung gehendes Al, O, enthält Dieser unter vollkommener Erhaltung der äußeren Form sich vollziehende chemische Abbau (12 stündige Behandlung mit 6 prozentiger HCl im Wasserbade) führt bei vollkommen entwässertem Nakrit ein Mol Al, O, auf zwei Mol H, O in Lösung. Niedriger entwässerte Produkte liefern scheinbar einen Überschuß an Al, O, in der Lösung, der sich daraus erklärt, daß das H<sub>2</sub>O, das dem löslichen Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> entspricht, zum Teil von dem Metanakrit sehr festgehalten wird. Durch Behandeln eines solchen nur teilweise entwässerten und dann abgebauten Produktes mit Sodalösung (zweifach normal, 6 Stunden im Wasserbade) läßt sich die vom Al, O,-Abbau übrig gebliebene, in der Form des Ausgangsmateriales erhaltende SiO, in Lösung bringen, so daß sich der im Innern noch vorhanden gewesene Kern unzersetzten, nicht entwässerten Pholerits zeigt. Die Langsamkeit der Entwässerungsreaktion erscheint darin begründet, daß durch die mit ihren starken Restkräften das H.O noch festhaltende Metanakrithülle die vom unzersetzten Kern herkommenden H2O-Moleküle hindurch diffundieren müssen.

Die Lichtbrechung des mit HCl behandelten Al, O, freien SiO, Skeletts (Metanakrit-Kieselsäure) ist bis auf 1,440 heruntergegangen. Die Analogie mit den Abbauprodukten, die F. RINNE 3) bei der künstlichen Baueritisierung der Glimmer erhalten hat, ist auffallend, nur lassen sich bei den Glimmern die Kieselsäurereste anscheinend auch ohne vorheriges Glühen erzeugen. Die Metanakritkieselsäure läßt sich leicht mit Methylenblau anfärben, sie hat eine deutliche Doppelbrechung, die aber beim Einbetten in Flüssigkeiten ähnlicher Lichtbrechung je nach deren inneren Reibung schnell oder erst nach Tagen verschwindet, weil die Flüssigkeit in das molekulare Gefüge eindringt. Es liegt hier ganz deutlich ein Fall von Schichtendoppelbrechung vor, die nach O. WIENER negativen Charakter haben muß.4)

<sup>1)</sup> F. Rinne, Zeitschr. f. Krist., Bd. 61, S. 120.
2) A. M. Sokoloff, Keramische Rundschau 1912, Bd. 20, S. 365.
3) F. Rinne, N. Jb. f. Min. B.-B. Bd. 39, S. 410.
4) H. Kautsky und G. Herzberg, Z. f. anorg. Chem. Bd. 147, S. 81, haben in ihren interessanten Untersuchungen auf die Allgemeinheit derartiger Phasenzustände hingewiesen. Sie übersahen bei der Annahme (S. 87), daß die Doppelbrechung, weil negativen Charakters, in der Anisotropie der Lamellen selbst begründet sein müsse,

c) Das Existenzgebiet der Metanakritphase ist nach oben begrenzt durch einen bei etwa 860° festgestellten allmählichen, bei höherer Temperatur schnell erfolgenden Übergang in die nächste Stufe (Brennprodukt II.)

3. Im Temperaturbereich von 8500-12000. Der Übergang von Metanakrit in das Brennprodukt II ist durch folgende Erscheinungen

deutlich gekennzeichnet:

a) Bei schnellem Erhitzen erscheint auf der Erhitzungskurve ein stark

exothermer Effekt.

b) Ein bei  $860^{\circ}\pm10^{\circ}$  96 Stunden lang geglühtes Produkt ergab ebenso wie ein solches, das 48 Stunden bei  $920^{\circ}\pm10^{\circ}$  geglüht war, ein deutliches

Pulver-Röntgenogramm.

c) Die vorher leicht lösliche Tonerde ist unlöslich in HCl geworden. Die beiden unter b) erwähnten Glühprodukte ließen sich überhaupt nicht mehr, ein bei 860° nur 48 Stunden geglühter Metanakrit ließ sich nur noch zum Teil abbauen.

d) Die Lichtbrechung der Blättchen, die natürlich der Form nach er-

halten bleiben, steigt plötzlich bis auf 1,530.

e) Bei einer Behandlung mit 10 prozentiger NaOH im Wasserbade unter Rühren bildet sich, indem ein erheblicher Teil SiO<sub>2</sub> und ein geringerer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösung geht, ein Reaktionsprodukt, das SiO<sub>2</sub>-ärmer als Metanakrit ist und Na<sub>2</sub>O in permutitischer Weise angelagert enthält. Es ist optisch isotrop, ziemlich hoch lichtbrechend (1,630 kann erreicht werden) und in HCl leicht löslich, auch nach dem Glühen auf 1000°. (Metanakrit verhält sich gegen NaOH-Behandlung ähnlich.)

f) Eine mehrstündige Behandlung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung vermochte im Gegensatz zu Befunden am geglühten Talk 1) keine wesentlichen Mengen

von SiO<sub>2</sub> in Lösung zu bringen.

g) Bei mehrstündigem Behandeln mit kaltem verdünnten NH4HF,

wird SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nahezu gleichmäßig schnell gelöst.

h) Durch mehrfaches Abrauchen mit  $H_2SO_4$  ist ein Herauslösen von  $Al_2O_3$  nicht, wohl aber mit KHSO<sub>4</sub>-Schmelze zu erzielen. Es hinterbleibt dann eine optisch isotrope (n  $\sim 1,440$ ) Pseudomorphose von SiO<sub>2</sub>.

4. Im Temperaturbereich oberhalb 1200°.

Gegenüber dem vorigen ist dieses Brennprodukt III gekennzeichnet:

a) Durch eine plötzlich auf 1,56-1,57 steigende Lichtbrechung.

- b) Dadurch, daß bei einer NaOH-Behandlung, die der beim vorigen gleicht, keine Na-Anlagerung mehr erfolgt, so daß kein permutitisches Produkt entsteht. Es löst sich im wesentlichen  $\mathrm{SiO}_2$ , ohne daß in den einzelnen Fällen ein chemisch definierter Rückstand bleibt. Seine Zusammensetzung schwankt vielmehr zwischen Sillimanit und Mullit.
- c) Bei einer Behandlung mit verdünntem  $\mathrm{NH_4HF_2}$  ist das Produkt wesentlich schwerer angreifbar als II und gibt  $\mathrm{SiO_2}$  ab, so daß wieder ein zwischen Sillimanit und Mullit in der Zusammensetzung schwankender Rückstand erhalten wird.
- d) Der Rückstand von der NaOH-Behandlung verhält sich beim Glühen anders als der von Brennprodukt II; mit KHSO<sub>4</sub>-Schmelze zeigt sich kein Unterschied gegenüber II.

die Existenz von Schichtendoppelbrechung, für die die von ihnen aufgeführten Beispiele untersuchenswert sein dürften.

1) F. Malt, Dissert. Leipzig 1913.

Die Untersuchungen über die Natur der das Brennprodukt II und III aufbauenden Phasen sind noch nicht abgeschlossen. Es kann sich bei dem exothermen Vorgang, der Produkt II aus Metanakrit bildet, nicht um Sillimanit handeln, wenn die von W. Fitel.<sup>1</sup>) aus mehrfachen triftigen Gründen geltend gemachte stark endotherme Bildungsweise dieses Minerals zutrifft. Die Daten von Tschernobaeff und Wologdine <sup>2</sup>) dürfen aber als Beweis für die endotherme Bildung von Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> nur mit Vorsicht herangezogen werden, weil dieser nicht mit Sillimanit, sondern mit "kaolin anhydre" gearbeitet hat und auch nur für diesen seine Aussage geltend macht. Nach Vorstehendem ist es nicht möglich, zu entscheiden, welches Brennprodukt diesen Untersuchungen zugrunde gelegen hat.

Wenn aber der bei etwa 900° beobachtete exotherme Effekt nicht der Sillimanit-Bildung zuzuschreiben ist, dann kann es sich hierbei nur um die Kristallisationswarme von SiO<sub>2</sub> (wohl Tridymit) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund) handeln, wenn nicht die von verschiedenen Seiten vertretene Ansicht der Bildung eines Silikates Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zu recht bestehen sollte. Erst oberhalb 1200° wäre dann eine Sillimanit-Bildung anzunehmen. Sollte dagegen diese doch schon bei 900° beginnen, so müßte der Unterschied zwischen Brennprodukt II und III nur ein durch plötzlich stark einsetzende Sammelkristallisation hervorgerufener Korngrößeneffekt sein. Eine Entscheidung müßte zwischen beiden Möglichkeiten durch genaue Vergleichung von Röntgenogrammen der Brennprodukte II und III sowie durch den Versuch, oberhalb 1200° einen etwaigen endothermen Effekt der Sillimanit-Bildung zu beobachten, herbeigeführt werden.

<sup>1)</sup> Keramische Rundschau 1926, Bd. 34, S. 633.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 1912, Bd. 154, S. 206.

# Über Alkylaminalaune und andere Substitutionen im Ammoniumaluminium-Alaun.

Von

#### K. SPANGENBERG,

Kiel.

Die große isomorphe Gruppe der Alaune weist eine Reihe von auffallenden Besonderheiten auf, von denen zunächst die folgenden, einstweilen kurz, hier charakterisiert seien.

1. Die Differenzen der Molekularrefraktionen von Alaunen mit verschiedenem ein wertigen Kation scheinen sich, soweit sich bei den wenigen wirklich verläßlichen Daten sagen läßt, wenigstens im allgemeinen innerhalb des für die betreffenden Kationen in anderen Ionengittern auftretenden Bereiches zu halten  $^1$ ). Abweichend hiervon erscheinen die Änderungen der Molekularvolumina in den gleichen Fällen, sicher außerhalb der Bestimmungsfehler, als zu gering. Dies zeigt sich in einer um etwa 50  $^0/_0$  zu kleinen Ionenradiendifferenz (Differenz von Ionenabständen), die, selbst wenn man unter Annahme von nur in den [111]-Richtungen sich berührenden Beanspruchungsbereichen rechnet, für  $\mathcal{L}_{\rm Rb-K}$ , nur etwa 0,09 Å und den relativ noch kleineren Wert 0,12 Å für  $\mathcal{L}_{\rm Cs-Rb}$  ergibt. Anscheinend, aber wegen Unzulänglichkeit der verfügbaren Daten nicht ebenso sicher, ist auch der Volumeffekt beim Ersatz der dreiwertigen Kationen sowie der Anionen geringer als sonst zu beobachten.

Um eine Erklärung hierfür zu finden, kann man, ähnlich wie es V. M. GOLDSCHMIDT  $^2$ ) jüngst getan hat, für alle bekannten Kristallbausteine unter Zuhilfenahme optischer Daten Raumbeanspruchungsradien ermitteln und mit diesen Zahlen, unter Annahme eines Wertes für  $\rm H_2O>1-$ 

 $^{1-}$   $^{2-}$   $^{OH}$  >  $^{O}$   $^{3}$ ) die Dimensionen z. B. der Kalialaunstruktur auf Grund der Wyckoff'schen Ermittlung  $^{4}$ ) von  $T_{\rm h}{}^{6}$  nachrechnen. Es zeigt sich dabei, einerlei ob die tetraederähnliche Anordnung der O+3 O in den  ${\rm SO}_{4}$ -Gruppen mit den Spitzen oder mit der Basis nach einem K $^{+}$  zugewendet gedacht werden, daß die beiden Gruppen der  ${\rm H}_{2}$ O-Dipole höchst wahrscheinlich zu

3 + 3 nach jeder Seite der durch ein Al gehenden dreizähligen Drehungs-

<sup>1)</sup> E. Widmer, Zeitschr. f. Krist., Bd. 60, S. 232 bzw. P. Niggli, ebenda, S. 255.

Geochemische Verteilungsgesetze VII. Die Gesetze der Kristallochemie.
 H. G. GRIMM, Zeitschr. f. Elektrochem. 1925, S. 474.
 R. W. G. WYCKOFF, Zeitschr. f. Krist., Bd. 57, S. 595.

achse angebracht werden müssen. Dies würde bewirken, daß jedes Al in einer Art von trigonal deformierten kubischen dichten Kugelpackungen von 12 H.O-Molekülen gelagert wäre. Dies dürfte auch chemisch wahrscheinlicher sein als eine Aufteilung von 6 H2O um Kalium und 6 H2O um Aluminium, wie sie WYCKOFF vorschlagen möchte. 1)

Diese Packung der H.O-Dipole muß aber, entsprechend den Kräften zweiten Grades, mit denen sie dem Al angelagert sind, ziemlich locker angenommen werden, weil sonst die gemessene Weite der Struktur in der trigonalen Diagonale mit den Beanspruchungsradien, wie sie sich für die übrigen beteiligten Ionenbausteine aus anderen Strukturen in der gekennzeichneten Weise herleiten ließen, nicht vollkommen erklärt werden kann. Es erscheint daher wohl nicht unmöglich, daß man in einer derartigen lockeren, bei Bedarf sich enger gestaltenden Packung der H. O-Dipole um ihr Zentralatom die Ursache für den oben erwähnten auffällig kleinen Volumeffekt bei isomorphem Ionenersatz zu suchen hat. Ob Gleichartiges auch bei anderen isomorphen Gruppen mit viel Kristallwasser im Gitter auftritt, muß nachzuprüfen versucht werden.

2. Auf den gleichen Einfluß bei stärkerer Raumbeanspruchung leicht nachgebender HoO-Packung muß es wohl auch zurückgeführt werden, daß in der Alaungruppe die H-Atome des NH4-Radikals ziemlich beliebig durch andere organische Radikale ersetzt werden können, ohne daß die Struktur hierdurch verloren geht. In anderen Fällen, wie beispielsweise bei NH, Cl. aber auch bei den Komplexsalzen Ammonium-Platinchlorid-Typus findet bekanntlich eine Anlagerung von ein bis vier Alkylgruppen sehr bald in einer Strukturanderung des Gitters Ausdruck. Bei (NH,) SnCle sind nur noch die Trimethyl- und die Tetramethylverbindung regulär und anscheinend auch noch mit der für Ammoniumzinnehlorid anzunehmenden Raumgruppe Th3 verträglich. In der Alaungruppe dagegen scheinen sich neben den bisher bereits bekannt gewesenen Substitutionen von Monomethyl, -äthyl, -propyl, Hydroxylamin, aktivem Amylamin und anderen, wie z. B. Tribenzylamin, Cholin sowie Coniin, auch alle übrigen Alkylaminalaune sowie die dem Coniinalaun verwandten Pyridin- und Piperidinalaune mehr oder minder leicht darstellen zu lassen.2)

Wegen der unter 1. gekennzeichneten Erscheinung ist es leider nicht zu erwarten, daß die Volumeffekte dieser mannigfachen Substitutionen zu einer sehr erwünschten absolut vergleichenden Ausmessung der Raumbeanspruchung dieser Moleküle gebraucht werden können. Immerhin muß sich die relative Abstufung daraus richtig ergeben. Aber auch die Molrefraktion, z. B. für eine  $\mathrm{CH_3} ext{-}\mathrm{Gruppe}$  erscheint in den Alaunen mit einem Wert, der gegenüber dem in der Alkylaminzinnchloridgruppe etwas zu klein erscheint. Es beträgt z. B. die Zunahme der Molrefraktion bei Ersatz eines H im NH, durch eine CH3-Gruppe bei den Alaunen 4,1 bei den Alkylaminzinnchloriden etwa 4,6.

3. Besonders bemerkenswert erscheint aber die kristallstrukturelle Besonderheit, die derartige substituierte Ammoniumalaune aufweisen. WYCKOFF 3)

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Derselbe, The Structure of Crystals 1924, S. 362. <sup>2)</sup> Vgl. bei P. Groth, Chemische Kristallogr., Bd. II, S. 554 ff. sowie Fabre, Compt. rend., Bd. 105, S. 114.

<sup>3)</sup> l. c.

hat bereits beim  $\mathrm{NH_4}$ -Alaun auf die Schwierigkeit der Unterbringung der H-Atome des Ammoniums in einer den Zähligkeitsbedingungen entsprechenden und gleichzeitig chemisch befriedigenden Punktlage hingewiesen. Bereitsbeim  $\mathrm{H_3NCH_3}$ -Alaun tritt die Notwendigkeit ein, wegen der im Elementarparallelepiped nun vierzählig vorhandenen C-Atome von  $\mathrm{T_h}^6$  zu dessen Untergruppe  $\mathrm{T_4}$  überzugehen 1). Wenn man aber z. B. akt. Amylaminalaun, oder Pyridinalaun oder gar Coniinalaun betrachtet, so ergibt sich, daß

weder in  $T_4$  noch in einer der anderen Raumgruppen von  $T_b$  oder T eine Möglichkeit besteht, die C-Atome in einer der Zähligkeits- und Symmetriebedingung entsprechenden und chemisch einwandfreien Weise unterzubringen. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß eine auch nur schwache Doppelbrechung bei dem neu dargestellten Pyridin- oder Coniinalaun nie bemerkt worden ist. (Vgl. hierzu auch H. Traube, N. Jahrb. f. Min, B-Bd. 9, S. 625.) Dagegen scheint für Coniinalaun von Traube die Zugehörigkeit zur Klasse T durch Ätzfiguren nachgewiesen.

Dies würde nun offenbar bedeuten, daß die von Wyckoff zuerst für die H-Atome des NH<sub>4</sub> im Ammoniumalaun diskutierte Möglichkeit, daß gewisse Atome im Gitter eine nicht durch die Symmetrie festgelegte Lage zu haben brauchen, hier nicht nur für eine Reihe von H-Atomen der angeführten Beispiele, sondern vor allem sogar für eine ganze Anzahl von C-Atomen gefordert werden müßte. Ob solche Fälle vielleicht nur in Gittern möglich sind, die wie in 1) geschildert, eine große Unempfindlichkeit bei isomorphem Einbau aufweisen, ist noch fraglich. Man müßte in

<sup>1)</sup> Ein Nachweis der Zugehörigkeit zur Klasse T ist zurzeit noch nicht geglückt.

Autoreferate.

diesen Strukturen das ganze Molekül, ohne Rücksicht auf seine Einzelatome, als Kristallbaustein betrachten, dessen Schwerpunkt dann natürlich wieder der Zähligkeitsbedingung und, wenn man lediglich die Außenwirkung des Molekülkraftfeldes betrachtet, auch der Symmetriebedingung in der bisher nur für Einzelatome gültig angenommenen Weise entspricht.

Die erwähnten Schwierigkeiten werden nur scheinbar geringer, wenn man etwa wegen der der Symmetrie der Raumgruppe T4 nicht gehorchenden Atome als einen formal natürlich möglichen Ausweg annehmen würde, daß sie den Anforderungen von dessen Untergruppe V5 (alle Punkte sind hier ohne Symmetriebedingung mit drei Freiheitsgraden vierzählig) noch genügen. Einer Auffassung des gesamten Gitters als zu V. gehörig steht meines Erachtens im Wege, daß optisch die z. B. doch bei Coniinalaun nicht unbeträchtliche Anzahl von acht C-Atomen pro Molekül keinerlei Doppelbrechung hervorbringt, was dafür spricht, daß die Symmetrie des umgebenden Kraftfeldes sicher höher als rhombisch anzunehmen ist. Es ist daher auch fraglich, ob die sehr wünschenswerten röntgenographischen Daten in solchen Fällen die Notwendigkeit einer Zuteilung zu V5 erweisen können, oder ob die Einordnung in  $V_5$  lediglich einen formalen Ausweg zur Behebung der geschilderten Schwierigkeiten bedeuten würde, ebenso wie man beim NH,-Alaun formal der H-Atome wegen die Raumgruppe T, hätte wählen können, die aber von den röntgenographischen Daten nicht gefunden werden konnte.

## Über eine neue Arbeitsmethode für Kristallwachstumsund Auflösungsversuche.

Von

### J. J. P. VALETON.

Es wurde eine neue Versuchsanordnung für Wachstums- und Auflösungsversuche beschrieben, bei der die Lösung sich in einer Flasche befindet, die in einem Thermostaten mit sehr genauer und beliebig variabeler Temperaturregulierung untergetaucht ist.

Die Rührung erfolgt in der Weise, daß die Flasche dauernd um eine feste Achse rotiert wird. Der zu untersuchende Kristall wird ungefähr in der Mitte der Flasche aufmontiert.

Die Regulierung der Konzentration (Über- oder Untersättigung) erfolgt durch Erniedrigung, resp. Erhöhung der Temperatur. Bei einer so schwierigen Substanz wie KCl wurde ein einwandfreies Wachstum erzielt, namentlich bei Zusatz von NaOH zu der Lösung.

Beim Ausheilen von abgerundeten Kristallen bedingt ein zu schnelles Wachstum sehr leicht Treppenbildung und ähnliche Störungen. Es soll zunächst besonders die Herstellung von flächenreichen KCl-Kristallen in Angriff genommen werden zwecks einwandfreier Feststellung des Symmetriecharakters.

# 1. Mineralogie.

## Mineralogie und Höheres Lehramt in Preussen.

Von

A. Johnsen, Berlin.

I.

Die gegenwärtige preußische Prüfungsordnung für das Lehramt an höheren Schulen vom 28. Juli 1917 hat "Mineralogie und Geologie" zu einem "Zusatzfach" gestempelt, und ein nachträglicher Erlaß vom 30. Januar 1919 bestimmt, daß Mineralogie allein und Geologie allein als Zusatzfach und Ersatz für ein Nebenfach gelten sollen.

In der früheren Prüfungsordnung (vor 1917) war die Mineralogie mit der Chemie zu einem einzigen Prüfungsfach "Chemie nebst Mineralogie" vereinigt, das sowohl Hauptfach als auch Nebenfach sein konnte. Wie ungünstig die Neuerung von 1917 auf die Mineralogie gewirkt hat, ergibt sich aus der seitdem außerordentlich gesunkenen Hörerzahl der mineralogischen Kollegien sowie daraus, daß das Zusatzfach Mineralogie von den Lehramtskandidaten ganz ungemein selten als Prüfungsfach gewählt wird, während vordem "Chemie nebst Mineralogie" ein ebenso beliebtes Prüfungsfach war wie heute die "Chemie". Beispielsweise hatte der Verfasser von 1909-1917 in Kiel trotz dessen kleiner Studentenzahl Dutzende von Prüfungen gemeinsam mit dem chemischen Kollegen abzuhalten, während von 1921 bis 1926 in Berlin trotz seiner großen Studentenzahl keine einzige Prüfung in Mineralogie stattfand! Es leuchtet ein, daß der Kandidat das Zusatzfach Mineralogie aus praktischen Erwägungen sehr selten freiwillig wählen wird, da er im Schulunterricht mit dieser Fakultas "nichts anfangen kann". Definiert doch Karl Reinhardt in seinen "Erläuterungen" zur preußischen Prüfungsordnung (1917, S. 37)

solche Zusatzfächer als "wissenschaftliche Gebiete, für die kein lehrplanmäßiger Unterricht in den höheren Schulen angesetzt ist". Dieses trifft leider für die Mineralogie an den preußischen höheren Schulen zu. Ich komme darauf weiter unten zurück. Welche Wichtigkeit die Mineralogie auch für den Chemieunterricht und das Chemiestudium besitzt, zeigen sämtliche deutschen Prüfungsordnungen für das höhere Lehramt. Selbst die preußische Prüfungsordnung, obwohl sie die für die Pflege der Mineralogie ungünstigste ist, setzt doch immerhin fest, daß für die Prüfung in Chemie als Hauptfach der "Nachweis des erfolgreichen Besuches... mineralogischer Übungen" erbracht werden muß; auch bestimmt sie weiter, daß in der mündlichen Chemieprüfung nachzuweisen ist. Bekanntschaft mit den häufigsten Mineralien hinsichtlich ihrer Kristallform, ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften und ihrer praktischen Verwertung, sowie mit den wichtigsten Gebirgsarten". Für die mündliche Prüfung in Chemie als Nebenfach wird u. a. gefordert "Bekanntschaft mit Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften von Elementen, anorganischen und einigen organischen Verbindungen, die für die Vorgänge in der Natur, für das tägliche Leben und für die chemische Technologie Bedeutung haben"; die hier vom Verf. unterstrichenen Worte kennzeichnen doch fraglos Gegenstände und Aufgaben der Mineralogie und nicht der Chemie. Praktisch durchaus unzulänglich sind die Bestimmungen freilich schon dadurch, daß der prüfende Chemiker gar nicht in der Lage ist und auch gar nicht in der Lage sein kann. die Kenntnisse der Kandidaten in bezug auf morphologische und physikalische Eigenschaften der Mineralien und in bezug auf "Gebirgsarten" (ein veraltetes Wort für "Gesteine") festzustellen (vgl. weiter unten). Diese Prüfungsordnung bedeutet also eine Unmöglichkeit!

In der Tat beeinträchtigt die preußische Prüfungsordnung die Mineralogie ganz außerordentlich nicht nur gegenüber der früheren preußischen Ordnung (vor 1917), sondern auch gegenüber den gegenwärtigen Ordnungen anderer deutscher Länder! So ist in der sächsischen Ordnung vom 1. Mai 1908 an das Prüfungsfach der Chemie, falls nicht entweder Mathematik und Physik oder Botanik und Zoologie hinzutreten, das Prüfungsfach der Mineralogie (mit Geologie) festgebunden; überdies kann das Fach Mineralogie auch noch mit Botanik und Zoologie sowie mit Mathematik und Physik verbunden werden.

Die bayerische Ordnung vom 4. September 1912 bestimmt, daß Mineralogie mit Chemie, Biologie, Geographie und Geologie untrennbar verbunden ist.

Die badische Ordnung vom 2. April 1913 setzt fest, daß "Chemie und Mineralogie mit Geologie" ein einziges Prüfungsfach bedeuten.

Nach der württembergischen Ordnung vom 18. Juni 1913 sind Chemie, Botanik, Zoologie, Mineralogie, Geologie und Geographie untrennbar verbunden.

Auf Grund aller dieser Tatsachen und der alten Tradition der höheren Schulen Preußens, wonach die Mineralogie, wenn überhaupt, stets im Rahmen des Chemieunterrichts gelehrt wird, wäre für künftig folgendes zu fordern:

Mineralogie gilt nach wie vor als Zusatzfach und Ersatz für ein Nebenfach im Sinne von § 8 der bisherigen Prüfungsordnung, aber mit der weiteren Bestimmung, daß sie obligatorisches Prüfungsfach für diejenigen Kandidaten ist, die Chemie als Hauptfach anmelden. — Daß dann die Mineralogieprüfung von einem Mineralogen vorgenommen wird und aus den Forderungen für das Hauptfach "Chemie" gestrichen wird, ist selbstverständlich; auch dürfte dann der Chemiekandidat für die literarische oder experimentelle Facharbeit auf seinen Wunsch ein mineralogisches statt chemisches Thema erhalten, und erst recht würde eine mineralogische Doktordissertation die chemische Facharbeit ersetzen. Ferner bleibt natürlich die Möglichkeit bestehen, daß Mineralogie auch von Nichtchemikern als Zusatzfach mit der Geltung eines Nebenfaches angemeldet werden kann.

Da Mineralogie und Geologie bereits durch den Erlaß vom 30. Januar 1919 unabhängig voneinander gemacht sind, wird durch unsern soeben formulierten Vorschlag die Geologie nicht berührt; es dürfte wohl zweckmäßig sein, wenn die Geologie für geographische (oder biologische?) Kandidaten genau ebenso obligatorisch gemacht würde wie die Mineralogie für Chemiekandidaten. —

Durch den soeben dargelegten Plan würde jedenfalls erreicht, daß derjenige Lehrer, der in den oberen Klassen Chemie unterrichtet, im allgemeinen 1) die nötige Ausbildung in der Mineralogie besitzt, um auch in dieser Disziplin einen guten Unterricht erteilen zu können. Gegenwärtig ist das aber keineswegs der Fall, da ja der Chemiekandidat in der Mineralogie von keinem Fachmann geprüft wird. Und doch enthalten die amtlichen "Richtlinien für die Lehrpläne der höheren Schulen Preußens" (Berlin 1925, bei Weidmann) die Forderung: "Der Mineralogie ist im Chemieunterricht

¹) Allerdings leider nicht in allen Fällen, da an manchen Gymnasien niemand vorhanden ist, der chemische Fakultas für die Oberstufe ("Chemie im Hauptfach") besitzt.

ein breiter Spielraum zu gewähren." — Diesen seinen eigenen Wunsch hat das Ministerium also durch die Prüfungsordnung von 1917 sozu-

sagen im voraus vereitelt!

Meinen Vorschlägen gemäß spricht übrigens schon K. Reinhardt in seinen "Erläuterungen" zur preußischen Prüfungsordnung (1917, S. 38, Berlin bei Weidmann) die Erwartung aus, daß das Studium der Mineralogie mit dem der Chemie (und das Studium der Geologie mit dem der Erdkunde) verknüpft werde; diese Erwartung gründet sich offenbar auf die erwähnte preußische Tradition der Verknüpfung von Chemie und Mineralogie im Unterricht.

### II.

Das vorige (I) Kapitel dieses Artikels deckt sich im wesentlichen mit einer Denkschrift, die ich in der "Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht" (1926, Heft 4, S. 184-185, Berlin bei J. Springer) veröffentlichte und auf Wunsch des "Deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht" (Damnu) ausgearbeitet hatte. Der Damnu hat dann in seiner Sitzung vom 26. Juni d. J. über eine Reform der preußischen Prüfungsordnung und dabei auch über meine Denkschrift eingehend beraten. In dieser Sitzung verfocht ich außer der Denkschrift selbst auch den Standpunkt, daß die Mineralogie auf den höheren Schulen Preußens lehrplanmäßig werden müsse. Das stieß auf großen Widerstand, weil durch die preußische Schulreform ("Die Neuordnung des preußischen höheren Schulwesens. Denkschrift des preußischen Ministeriums für Wissenschaft usw.", Berlin 1924 bei Weidmann) die Stundenzahl aller naturwissenschaftlichen Fächer (außer der Physik) zugunsten der sog. "kulturkundlichen" Disziplinen (Deutsch, Religion, Geschichte und Erdkunde) verringert worden ist; so fürchtete jeder Fachvertreter, durch Einführung einer lehrplanmäßigen Mineralogie (und naturgemäß auch Geologie) eine neue, wenn auch noch so geringe Herabsetzung der eigenen Stundenzahl zu erfahren. Daher wird die Mineralogie vermutlich nur dann oder erst dann zu einer lehrplanmäßigen Disziplin aufsteigen, wenn die gesamte Stundenzahl des naturwissenschaftlichen Unterrichts wieder erhöht wird. Freilich, eine Aussicht, daß das Ministerium von dem RICHERT'schen Standpunkt abgehen wird, besteht vorläufig nicht; ist doch im Jahre 1924 gegen die damals soeben veröffentlichte Schulreform der Damnu gemeinsam mit dem "Reichsverband Deutscher mathematischer Gesellschaften und Vereine", dem "Deutschen Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine" und dem "Deutschen Ausschuß für technisches Schulwesen" samt den etwa 70 angeschlossenen Vereinen und Gesellschaften vergeblich Sturm gelaufen.

In Anbetracht dieser Hindernisse, die einem lehrplanmäßigen mineralogischen Schulunterricht entgegenstehen, glaubte der Damnu in der erwähnten Sitzung, meinem Vorschlag, die Mineralogie in der Prüfungsordnung als obligates Nebenfach an das Hauptfach der Chemie zu binden, in dieser Form nicht zustimmen zu können; praktisch aber laufen die Damnu-Beschlüsse fraglos mit meiner Denkschrift parallel. Diese Beschlüsse, die naturgemäß Mineralogie und Geologie als gleichberechtigte Fächer behandeln, seien nunmehr in Anführungsstrichen mitgeteilt.

### Damnu-Beschlüsse vom 26. Juni 1926 betr. Mineralogie und Geologie.

"Die Notwendigkeit ausreichender mineralogischer und geologischer Kenntnisse für die allgemeine naturwissenschaftliche Bildung und für bestimmte naturwissenschaftliche Disziplinen wird einmütig anerkannt. Der Einführung besonderer Stunden für Mineralogie und für Geologie steht die preußische Unterrichtsreform entgegen, die den naturwissenschaftlichen Unterricht stark gekürzt hat und, um zu einer Konzentration des naturwissenschaftlichen Unterrichts zu kommen, nur dessen allerwichtigste Fächer berücksichtigt. Da es die preußische Unterrichtsverwaltung bislang abgelehnt hat, dem naturwissenschaftlichen Unterricht die frühere Stundenzahl wieder zuzubilligen, scheint eine Neuforderung von Stunden zurzeit aussichtslos. Die Schaffung von Stunden für Mineralogie und Geologie durch Abzweigung von anderen Stunden ist infolge deren geringer Stundenzahl nicht tunlich, da hiermit auf der einen Seite eine Schädigung verbunden wäre, ohne daß dadurch der Mineralogie und der Geologie wesentlich geholfen werden könnte.

Es ist zweckmäßiger, vorläufig bei dem bisherigen Zustande zu verharren und im Anschluß an den chemischen Unterricht mineralogische Kenntnisse zu übermitteln, im Anschluß an den geographischen Unterricht geologische Kenntnisse; Mineralogie ist auch im Physikunterricht zu berücksichtigen, Geologie auch im Biologieunterricht.

Eine Änderung dieses unbefriedigenden Zustandes soll angestrebt werden. Da es unter den heutigen Verhältnissen kaum möglich ist, Mineralogie und Geologie an der Schule ausreichend zu berücksichtigen, erscheint es nicht zweckmäßig, ein Prüfungsfach zu schaffen, das keine Auswirkungsmöglichkeit an der

Fortschritte der Mineralogie. Band 11.

Schule hat und daher für den Kandidaten zurzeit schultechnisch wertlos ist.

Um aber ausreichende Kenntnisse der Mineralogie und der Geologie sicher zu stellen, ist zu fordern, daß der Chemiker genügende mineralogische Kenntnisse, der Geograph genügende geologische Kenntnisse und der Biologe genügende paläontologische Kenntnisse besitzt, die durch Testate über den erfolgreichen zweisemesterigen Besuch von Vorlesungen und Übungen zu belegen sind; darüber hinaus soll die Prüfung der mineralogischen Kenntnisse des Chemiekandidaten durch den Mineralogen vorgenommen werden.

Außerdem sollen Mineralogie und Geologie wie bisher als Zusatzfächer und Nebenfächer möglich sein.

Infolge der Lehrplanfreiheit und der weitgehenden Berücksichtigung der Heimatkunde steht es den Lehrern frei, die Mineralogie oder die Geologie weitgehend im chemischen oder im geographischen Unterricht zu berücksichtigen.

Es wird nochmals ausdrücklich betont, daß diese an sich unbefriedigenden Vorschläge bedingt sind durch die geringe Stundenzahl des naturwissenschaftlichen Unterrichts."

Das Wesentlichste an dieser Resolution ist offenbar das, daß der Chemiekandidat in bezug auf die ihm schon jetzt vorgeschriebenen mineralogischen Kenntnisse nicht mehr vom Chemiker, sondern vom Mineralogen geprüft werden soll. Hierdurch wäre praktisch der Zustand erreicht, der vor 1917 herrschte, als Chemie und Mineralogie noch ein einziges Prüfungsfach "Chemie nebst Mineralogie" bildeten. Jener Zustand, der nach unser aller Ansicht viel günstiger für die Mineralogie war als der jetzt seit 1917 herrschende, würde sogar in zweifacher Hinsicht verbessert sein. Erstens wurde seinerzeit das Fach "Chemie nebst Mineralogie" keineswegs immer und überall halb vom Chemiker, halb vom Mineralogen geprüft, sondern vielfach nur vom Chemiker; dagegen fordert ja der Damnu-Beschluß gerade ausdrücklich, daß der mineralogische Teil des Chemieexamens dem Mineralogen zufallen soll.

Zweitens bleibt die gegenwärtige Möglichkeit bestehen, die Mineralogie als Nebenfach zu wählen, was nach der vor 1917 gültigen Ordnung nicht angängig war. — Wie damals so würde dann auch künftig wieder eine mineralogische Facharbeit an Stelle der chemischen treten können und erst recht eine mineralogische Doktordissertation.

Weitere kleine Fortschritte gegenüber dem heutigen Zustand liegen darin, daß der Damnu für Chemiekandidaten "den erfolgreichen zweisemestrigen Besuch von mineralogischen Vorlesungen und Übungen" fordert, während gegenwärtig nur einfach "der erfolgreiche Besuch mineralogischer Übungen" verlangt wird.

Zunächst sind unsere Resolutionen vom 26. Juni d. J. durch den Vorsitzenden des Damnu, Herrn Prof. Konen-Bonn, am 21. September d. J. in Düsseldorf auf der 89. Versammlung der "Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte") in der Abteilung 15 ("Mathematischer und naturwissenschaftlicher Unterricht") einem weiteren Kreise mitgeteilt worden.

Wann diese Beschlüsse ganz oder teilweise dem preußischen Ministerium für Wissenschaft usw. unterbreitet werden, steht noch nicht fest, doch wird der Unterzeichnete sich mit allen Kräften für möglichste Beschleunigung einsetzen.

Endlich ist der Damnu wohl mit Recht der Ansicht, daß einer Reform der preußischen Prüfungsordnung eine solche anderer deutscher Länder alsbald fast zwangsläufig folgen würde. Hiermit wäre dann auch im nicht-preußischen Deutschland die Möglichkeit gegeben. die Mineralogie, soweit sie dann dort weniger gut gestellt wäre als in Preußen, entsprechend zu fördern.

### HI.

Bevor die preußische Prüfungsordnung reformiert ist, müssen die Professoren der Mineralogie in Preußen meines Erachtens dafür sorgen, daß die gegenwärtige Ordnung jedenfalls nicht zum Nachteil unseres Faches gehandhabt werde. Der in ihr für Chemiker im Hauptfach geforderte "Nachweis des erfolgreichen Besuches mineralogischer Übungen" kann nicht einfach durch das übliche Abtestat erbracht werden 1). Vielmehr hat der Kandidat der Prüfungskommission ein besonderes Attest vorzulegen, und dieses muß von einem beamteten 2) Professor der Mineralogie ausgestellt sein; wir sollten es nur dann ausstellen, wenn der Kandidat mindestens zwei Semester hindurch mineralogische Kollegien erfolgreich besucht hat; auch sollten wir die betreffenden Studenten rechtzeitig, d. h. schon bei Beginn ihrer mineralogischen Studien darauf aufmerksam machen, daß von einem "erfolgreich en Besuch der Übungen" kaum die Rede sein kann, wenn dieser Besuch nicht mit demjenigen

t) Dieser Abusus herrschte beispielsweise bis vor einigen Jahren in Berlin, wurde dann aber auf Antrag des Unterzeichneten abgestellt.

<sup>2)</sup> Ein Beschluß der Berliner Philosophischen Fakultät vom 6. März 1925 fordert: "Eine Berufung von nichtbeamteten Dozenten in die Prüfungskommission soll nicht erfolgen, ohne daß zuvor der Fakultät Gelegenheit zu einer Äußerung gegeben wird." —

von Vorlesungen verbunden ist, wie ja auch umgekehrt Vorlesungen ohne Übungen nicht zum Ziele führen.

Über diese unwiderleglichen Ansprüche hinaus dürften wir durch freundliche Einwirkung auf den die Chemie prüfenden Kollegen wohl sogar erreichen, daß ein Chemiekandidat auf seinen Wunsch anstatt der chemischen Facharbeit eine mineralogische Facharbeit (und erst recht natürlich eine mineralogische Doktordissertation) vorlegen darf. Das ist mit der gegenwärtigen Prüfungsordnung durchaus verträglich, da sie für die Chemieprüfung ja eine ganze Reihe ausdrücklich aufgezählter mineralogischer, kristallographischer und petrographischer Kenntnisse fordert (s. Kapitel I) und diese somit in den Rahmen der Chemie einspannt; die Facharbeit, die doch immer ein spezielles Teilgebiet behandelt, kann sich also ebensogut mit einem mehr mineralogischen wie mit einem ausgesprochen chemischen Gegenstand befassen! Dadurch verschaffen wir unserer Wissenschaft eine größere Verbreitung und Geltung und gewinnen die Möglichkeit, allerlei kleinere Probleme, deren Lösung wünschenswert erscheint, bearbeiten und auch veröffentlichen zu lassen.

Endlich sollten wir uns eingehend mit dem mineralogischen Schulunterricht befassen, mit Studiendirektoren und Studienräten uns über die Art des Unterrichts aussprechen und auch die Frage der Schullehrbücher erörtern. Die üblichen mineralogischen Anhänge der gebräuchlichen chemischen Lehrbücher atmen meist von moderner Mineralogie kaum einen Hauch, ja sogar offensichtliche Fehler sind keineswegs selten.

Und welche Verkennung der Tatsachen liegt darin, daß sich in den amtlichen "Richtlinien für die Lehrpläne der höheren Schulen Preußens", die im April 1925 (bei Weidmann in Berlin) erschienen sind, u. a. der Satz findet: "Die Kristallographie kann wegen ihrer mathematischen Natur als stereometrische Übung der Mathematik zugewiesen und für das geometrische Zeichnen nutzbar gemacht werden." Leider ist diese Auffassung vom Damnu¹) ausgegangen, der im Jahre 1922 in seiner Neubearbeitung der "Meraner Lehrpläne von 1905"²) erklärte: "Die Einführung in die Kristallographie ist, wie allgemein zugegeben wird, mathematischer Natur, eine stereometrische Übung. Sie kann daher innerhalb des mathematischen Unterrichts (in O II oder auch in U I) von einem naturwissenschaftlich, besonders mineralogisch interessierten Mathematiker vorgenommen werden." Bereits Karl Schulz hat mit

<sup>1)</sup> Verf. war damals noch nicht am Damnu beteiligt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Schriften des Deutschen Ausschusses f. d. math. u. naturw. Unterricht, 2. Folge Heft 8, Leipzig und Berlin bei Teubner 1922, S. 35.

Recht gegen diese beiden zuletzt genannten Veröffentlichungen das Wort ergriffen. 1)

Wie soll ein Abiturient, wenn er einen ungeeigneten oder gar keinen Mineralogieunterricht genossen hat, auf den Gedanken verfallen, Mineralogie als Hauptfach oder auch nur als Nebenfach zu studieren? Und woher soll dann künftig der Oberlehrer oder der Hochschullehrer kommen, der das Interesse an Mineralien, Kristallen und Gesteinen entfacht und entwickelt, oder der Vater, der in seinem Sohn Liebe zur Mineralwelt zu erwecken vermag? Wenn unter solchen Umständen die Gegner, d. h. die Nichtkenner unserer Wissenschaft sagen, sie sei zu abwegig oder abgelegen, so ist das also ein echter Zirkelschluß.

Oft hört man die Bemerkung, die Mineralogie lasse sich nur in besonderen Gegenden, die durch Gebirge oder durch Bergwerke usw. ausgezeichnet seien, anschaulich unterrichten. Auch dieser Einwand ist verfehlt. Mineraliensammlungen für die Schule sind leicht und billig, ja teilweise umsonst zu erwerben und dazu instruktiver als in biologischer Hinsicht Tiere in Spiritus, Pflanzen in Herbarien und Modelle aus Papiermaché; unsere Objekte sind im Sommer und im Winter gleich frisch und erhalten sich unverändert durch praktisch unbeschränkte Zeiten hindurch. — Im norddeutschen Diluvialsande und den diluvialen Geschieben kann man dem Schüler leicht ein paar Dutzend Mineralarten zeigen und auch in Fabrikbetrieben können Mineralien nach ihren Eigenschaften und ihrer Verwendung demonstriert werden.

Was ein Mann wie G. Kerschensteiner über "Wesen und Wert des naturwissenschaftlichen Unterrichts" (Leipzig und Berlin 1920 bei Teubner) gesagt hat, gilt auch von unserer Disziplin. Als exakte Wissenschaft fördert sie geistige Zucht, Wahrheitsliebe, Verantwortungsgefühl, Objektivität, Sorgfalt, Genauigkeit und nicht zuletzt das Beobachtungsvermögen, diese zweckmäßige Anpassung der Gedanken an die Empfindungen; als beschreibende Naturgeschichte weckt und vertieft sie die Ehrfurcht vor der Natur und die Liebe zur Heimat; in ihren technologischen Auswirkungen erweitert sie das Verständnis für das nationale und internationale Wirtschaftsleben.

Mit jenen Schulfragen hängt durchaus auch die Einschätzung zusammen, die unsere Wissenschaft auf anderen, besonders benachbarten Wissensgebieten genießt. Manche Mineralogen sind der Ansicht, daß die gemeinsame Arbeit mit Physikern, physikalischen Chemikern und Chemikern auf dem modernen Gebiet der Strukturlehre und der

<sup>1)</sup> Nachrichtenblatt f. Geologen, Paläontologen u. Mineralogen, Koehler's Antiquarium in Leipzig 1924, Heft 4/5, S. 49 ff. u. 1925 Heft 5/6, S. 102 ff.).

Physik des festen Körpers uns eine besondere Wertschätzung z. B. seitens der Physiker einbringe. Ich stimme dem durchaus nicht zu. Wir sind da in einer schwierigen Lage. Einerseits wird von uns viel physikalisches und chemisches Wissen gefordert, weil unsere Probleme bereits mehr als die des Biologen einer physikalischen und chemischen Behandlung fähig sind; andererseits können wir naturgemäß mit dem Fachphysiker und dem Fachchemiker auf dem genannten Gebiet methodisch nicht gleichen Schritt halten. Wir müssen eben die Gesamtheit unserer sehr mannigfaltigen Teilgebiete mit eigenen Methoden pflegen und fördern, wie wir das z. B. mit unseren reichen mikroskopischen Methoden tun, und zwar nicht nur in Zeitschriften, sondern auch in Monographien, die meist einem größeren Kreis von Forschern zu Gesicht kommen, und dann auch vor allem in Vorträgen vor einem größeren Kreise und speziell vor den Vertretern der wissenschaftlichen Nachbargebiete. Daher möchte ich auch befürworten, daß die Tagung der "Deutschen Mineralogischen Gesellschaft" künftig nach Möglichkeit mit der Versammlung der "Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte" zeitlich und örtlich verbunden werde. So wird die Achtung unseres Faches bei den anderen Naturwissenschaftlern, die diese Achtung ja einst auf der Schule leider kaum gewonnen haben, gefördert. Je mehr das geschieht, um so mehr werden wir in unserem Kampf für den mineralogischen Schulunterricht unterstützt werden. -

Solange das "dritte Naturreich" und eine abendländische Kulturbestehen, solange wird auch mineralogische Wissenschaft einen Kulturfaktor bedeuten!

G. Pätz'sche Buchdruckerei Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.

# Mitgliederverzeichnis

der

# Deutschen Mineralogischen Gesellschaft nach dem Stande vom 1. Juli 1926.

### A. Ehrenmitglieder.

- 1. v. Laue, M., Dr., Prof., Zehlendorf (Wannseebahn), Albertinenstraße 17.
- 2. Becke, F., Dr., Professor, Hofrat, Wien I, Universitätsplatz 2. (G.)
- 3. Brögger, W. C., Dr., Professor, Backkelaget b. Oslo (Norwegen).
- 4. v. Tschermak, G., Dr., Professor, Hofrat, Wien 18, Anastasius-Grünstr. 52.

### B. Mitglieder.

- 1. Adolf, Gustav, Dr., Betriebsleiter, Kali-Gewerkschaft Sachsen-Weimar, Unterbreizbach (Rhön).
- 2. Ahlfeld, F., Dr., Bergassessor, zurzeit in Bolivia. Heimatanschrift: Marburg (Hessen), Rosenstraße 24<sup>1</sup>/<sub>2</sub>.
- 3. Ahrens, Wilhelm, Dr., Geolog. Landesanstalt, Berlin N 4, Invalidenstraße 44.
- 4. Ambronn, H., Dr., Professor, Jena, Carl Zeißplatz 13.
- 5. Aminoff, G., Dr., Professor, Stockholm 50 (Schweden), Riksmuseets mineralogiska avdelning.
- 6. Andrée, K., Dr., Professor, Königsberg i. Pr., Brahmsstr. 19 Ir. (G.)
- 7. Antoni, J., Oberlandesgerichtsrat, Karlsruhe, Gartenstr. 32.
- 8. Aranowski, Karl, Lehrer, Berlin W 30, Frankenstr. 2.
- 9. Arlt, H., Dr., Oberbergrat, Bonn a. Rh., Joachimstr. 4.

10. Aulich, Prof. Dr., Studienrat a. d. Staatl. Hüttenschule, Duisburg, Prinz Albrechtstr. 33.

11. Backlund, Helge, Dr., Prof., Upsala (Schweden), Geol. Inst. (G.)

- 12. Baier, Ernst, Dr. phil., Assistent am mineralog. Institut der Universität, Tübingen.
- 13. Balazs, Georg, Privatier, Temesvar-Timisoara (Rumänien), Bulevardul Regele Ferdinand, Dauerbachscher Palast.
- 14. Bär, Adolf, Dr., Oberst a. D., Asch (Böhmen) C. S. R.

15. Barry, Hans, Bergrat, Lautenthal (Harz).

- 16. Basel, Mineralogisch-petrographisches Institut, Münsterplatz 6/7.
- 17. Baumgärtel, B., Dr., Dipl.-Bergingenieur, Professor, Privatdozent, Clausthal, Bergakademie. (G.)
- 18. Baumhauer, H., Dr., Professor, Freiburg (Schweiz), Mineralog. Institut der Universität. (G.)
- 19. Bechtolf, Valentin, Dr., Düsseldorf-Eller, Gumbertstr. 87.
- 20. Becker, Hans, Dr. phil., Assistent am geolog. Institut der Universität, Leipzig, Talstr. 35 II.
- 21. Becker, Walter, Dr., Assistent am Forschungsinstitut für Hüttenzementindustrie, Düsseldorf, Mauerstr. 37 I.
- 22. **Beder, Robert,** Dr. phil., **Buenos Aires**, Argentinien, Asunción 4690, Villa Devoto.
- 23. Beeckmann, Wilhelm, Bergassessor, Essen, Friedrichstr. 2.

24. Beeker, Willi, Dr., Aue i. Erzgebirge, Uhlandstr. 51.

- 25. Beger, P. J., Dr., Professor, Mineralogisches Institut, Tübingen.
- 26. Behrend, Fritz, Dr., Geologe, Berlin N 4, Invalidenstr. 44.
- 27. Belani, C., Diplomingenieur, Essen, Gutenbergstr. 77.
- 28. Belowsky, M., Dr., Professor, Berlin N 4, Invalidenstraße 43. (G.)
- 29. Bendig, Maximiliane, Frl., Dr. phil., Berlin SW 47, York-straße 19.
- 30. Berek, Max, Dr., Professor, Wetzlar a. d. Lahn, Wuhlgraben 5.
- 31. Berg, Georg, Dr., Prof., Bergrat, Berlin N 4, Invalidenstr. 44.
- 32. Bergmann, W., Dr.-Ing. h. c., Ilseder Hütte, Abtlg. Bergbau. Groß-Ilsede (Hannover).
- 33. Bergt, W., Dr., Professor, Leipzig-Eutritzsch, Delitzscher Str. 121 (G.).
- 34. Berlin N 4, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, Invalidenstr. 43.
- 35. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt, Unter den Eichen.
- 36. Bern (Schweiz), Mineralog.-petrogr. Institut d. Univ., Bollwerk 10.
- 37. Bernauer, F., Dr., Privatdozent, Bergbauabtlg. d. Techn. Hochschule, Charlottenburg, Berlinerstr. 170.
- 38. Biehl, Karl, Dr., Lengerich i. Westf. 2, Pfalzstr. 33 III.
- 39. Bindrich, Johannes, Dr., Wachwitz (Amtshauptmannschaft Dresden).

- 40. Blanck, E., Dr., Prof., Göttingen, Wilh. Weberstr. 40. (G.)
- 41. Bleibtreu, Karl, Dr., Oberkassel (Siegkreis), Schulstraße.
- 42. Bock, Otto, cand. rer. nat., Danzig, Petershagen 1/2.
- 43. Bonn, Geol.-paläontolog. Institut der Universität.
- 44. Bonn, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität.
- 45. Born, Axel, Prof. Dr., Charlottenburg, Bergbauabteilung der Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.
- 46. Bosscha, J., Dr. phil., Clarens-Montreux (Schweiz).
- 47. Bowman, H. L., Magdalen College, Oxford (England). 8 Fyfield Road.
- 48. Brass, A., Dr., Betriebsleiter, Beuel b. Bonn, Wolfsgasse 8.
- 49. Brassler, Karl, Geschäftsführer, Berlin S 14, Alexandrinenstraße 87 II bei Frau Goor.
- 50. **Brauns**, **R.**, Dr., Professor, Geh. Bergrat, **Bonn** a. Rhein, Endenicher Allee 50. (G.)
- 51. Brendler, W., Dr., Hamburg 23, Marienthalerstr. 142. (G.)
- 52. Breslau, Mineralogisches Institut d. Univ., Schuhbrücke 38/39.
- 53. Brinkmann, Roland, Dr., Privatdozent, Göttingen, Geologisches Institut d. Univ.
- 54. Brinkmann, Margarete, Dr., Göttingen, Goldgraben 14.
- 55. Broch, Olaf Anton, cand. mag., Oslo, Dybwadsgt. 8.
- 56. Bruhns, W., Dr., Professor, Clausthal (Harz), Bergakademie. (G.)
- 57. Bücking, H., Dr., Professor, Geh. Bergrat, Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 39. (G.)
- 58. Budapest VIII, Magyar Nemzeti Museum, Mineralog. Abtg., Muzeum-Körut 16.
- 59. Burkart, Eduard, Dr., Brünn, Rennergasse 24 (C. S. R.). (G.)
- 60. Burri, Conrad, Dr. phil., Assistent am mineralog. Institut d. Universität, Freiburg i. Br., Burgunderstr. 30.
- 61. Buschendorf, Fritz, Dipl.-Ing., Clausthal (Harz), Sägemüllerstraße 519.
- 62. **Busz, K.,** Dr., Professor, Geh. Bergrat, **Münster** i. W., Mineralog. Institut der Universität. (G.)
- 63. Busz, K. E., Dr., Bonn a. Rh., Schumannstr. 66.
- 64. Calsow, Georg, cand. phil., Jena, Mineralog. Institut, Schiller-straße 12.
- 65. Canaval, Rich., Dr., Hofrat, Berghauptmann, Klagenfurt in Kärnten, St. Ruprechtstr. 8. (G.)
- 66. Cardoso, Gabriel Martin, Professor, Madrid (Spanien), Marqués de Urquyo 3.
- 67. Charlottenburg, Metallhüttenmänn. Institut der Techn. Hochschule (Prof. Guertler), Hardenbergstr. 35.
- 68. Charlottenburg, Mineralog. Institut d. Abtlg. f. Bergbau a. d. Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.

- 69. Chemnitz i. Sa., Städt. Naturwissenschaftl. Sammlung im städt. Museum.
- 70. Christa, Em., Dr. phil., Privatdozent, Würzburg, Hindenburg-straße 33.
- 71. \*Chu, Chia-hua, Dr., Geologe, Shanghai-Woosung, Prof. Berrens Tong-Chi Hochschule (China).
- 72. Chudoba, Karl, Dr. phil., Assistent am mineralog. Institut der Universität, Freiburg i. Br., Burgunderstr. 30.
- 73. Cissarz, Arnold, Dr., Aachen, Mineralog. Institut d. Techn. Hochschule, Wüllnerstr. 2.
- 74. Correns, Carl W., Dr., Privatdozent, Berlin N4, Invalidenstr. 44.
- 75. Czygan, Kurt, Studienrat, Leipzig-R., Möbiusstr. 13.
- 76. Dannecker, Eugen, Dr. phil., Waltersweier bei Offenburg, Baden.
- 77. **Dannenberg**, **A.**, Dr., Professor für Geologie an der Techn. Hochschule, **Aachen**, Krefelderstr. 4.
- 78. **Deubel, Fritz,** Dr., Assistent, **Jena**, Mineralogisch-geologisches Institut d. Universität, Schillerstr. 12.
- 79. Deutsche Chemische Gesellschaft, Abteilung f. anorganische Registrierung, Berlin W 10, Sigismundstr. 4.
- 80. **Deutsche Gesellschaft für Metallkunde** im Verein deutscher Ingenieure, **Berlin NW 7**, Friedr. Ebertstr. 27.
- 81. **Diehl**, Otto, Prof., Studienrat a. d. Oberrealschule zu **Alsfeld** (Hessen).
- 82. **Distler**, **Baron Fritz**, Dr., Hofrat, **Wien VIII**, Laudongasse 50. (G.)
- 83. Doeblin, Frau Erna, Berlin O, Frankfurter Allee 340.
- 84. **Dorn, Paul,** Dr. phil., Assistent, **Erlangen,** Mineral. Inst. der Universität.
- 85. Drescher, Friedr. Karl, Dr. phil., Privatdozent, Darmstadt, Geol.-min. Institut der Techn. Hochschule.
- 86. Dresden, Mineralog.-geolog. Museum, Zwinger.
- 87. Easton, Jr. N. Wing, Bergingenieur, Rijswijk (Z. H.) Holland, Geestbrugweg 50.
- 88. v. Eckermann, H., Dr., Bergingenieur, Ljusne, Schweden.
- 89. **Edelmann**, **F.**, Dipl.-Ing., Direktor der Mineralienniederlage der Bergakademie, **Freiberg** (Sa.), Brennhausgasse 14.
- 90. Ehrenberg, Hans, Bergassessor, Assistent am Mineralogischen Institut d. Techn. Hochschule, Aachen, Wüllnerstr. 2.
- 91. Eitel, Wilhelm, Dr., Professor, Berlin-Charlottenburg 2, Min. Institut d. Techn. Hochschule, Hauptgebäude 63.
- 92. Endell, Kurd, Dr., Professor, Berlin-Steglitz, Breite Str. 3.
- 93. Eppler, W. Fr., cand. rer. nat., Hamburg 5, Lübecker Tor 8.

- 94. Erdmannsdörffer, O. H., Dr., Professor, Mineralog. Institut, Heidelberg, Hauptstr. 47/51. (G.)
- 95. Erlangen, Mineralog. u. geolog. Institut d. Universität.
- 96. Ernst, Emil. Dr., Assistent, Heidelberg, Mineralog. Institut, Hauptstr. 47/51.
- 97. Essener Bergschulverein e. V., Essen, Gutenbergstr. 47.
- 98. Evans, John W., Dr., London WI., 121 Harley Street.
- 99. Fahrenhorst, J., Dr., Chemiker, Ludwigshafen a. Rhein IV, Wöhlerstr. 25.
- 100. Fedorowsky, N. M., Prof., Moskau, Mjasnitzkaja 1, wiss. techn. Abtlg. des Obersten Volkswirtschaftsrates (N. T. O.).
- 101. Fellinger, Robert, Dr., Berlin-Wilmersdorf, Aschaffenburgerstraße 5.
- 102. Finn, Willy, cand. chem., Köln, Geologisches Institut der Universität, Severinswall 38.
- 103. Fischer, Ernst, Dr., Geologe und Sekundarlehrer, Tierachern (Bern) Schweiz.
- 104. Fleischhacker, Suse, Fräulein, stud. phil., Charlottenburg 5, Pestalozzistraße 53.
- 105. Flicker, Gerhard, Studienrat, Rendsburg, Gerhardstr. 221.
- 106. Flörke, W., Dr., Studienassessor, Gießen (Hessen), Ludwigstraße 14 II.
- 107. Föhse, Werner, Dr., Chemiker, Dessau, Albrechtstr. 17.
- 108. Frankfurt a. M., Mineralog. Institut, Robert Mayerstr. 6.
- 109. Frebold, Georg, Dr. phil. und Dr. rer. nat., Privatdozent, Hannover, Feldstr. 10 II.
- 110. Friedrichs-Polytechnikum, Städtisches, Cöthen (Anh.). (G.)
- 111. Fromme, J., Dr., Apothekenbesitzer, Egeln Reg.-Bez. Magdeburg.
- 112. Fuess, R., Optische Werkstätte, Berlin-Steglitz, Düntherstr. 8.
- 113. Fülöpp, Bela, Dr., Senator, Timisoara-Temesvár, Bulv. Regina Maria 5.
- 114. Gall, Otto, Dr., Studienrat, Cöpenick-Wendenschloß, Eichhornstraße.
- 115. Gareiss, A., Dr., Professor am Realgymnasium, Karlsbad (C. S. R.). (G.)
- 116. Geller, Adolf, Dr., Zürich 6, Sonneggstr. 5, Mineralog. Institut.
- 117. Gemsky, Hans, Dr., Berlin SO 33, Moosdorfstr. 12.
- 118. Geophysical Laboratory, Carnegie Institut., Washington D. C. 2801 Upton Street.
- 119. Gerber, Eduard, Dr., Naturhist. Museum, Bern (Schweiz).
- 120. Gerhart, Hilda, Dr., Wien XVII, Hernalser Hauptstr. 67. (G.)
- 121. Gießen, Hessen, Mineralog. Institut der Universität.

122. Gille, Fritz, Dr., Assistent am Min. Institut, Kiel, Schwanenweg 20 a.

123. Gisolf, W. F., Dr., Bandoeng (Java, Niederl. Indien), Naar

Dagoweg 94.

124. Gisser, Anton, Dr., München, Zweibrückenstr. 371.

125. Glückauf-Gewerkschaft, Sondershausen.

126. \*Goldschmidt, V., Dr., Professor, Geh. Hofrat, Heidelberg, Gaisbergstraße 9. (G.)

127. Goldschmidt, V. M., Dr., Professor, Oslo (Norwegen), Uni-

versitets Mineralog. Inst.

128. Gollwitzer, Heinrich, Vermessungsoberamtmann, Nabburg (bayr. Oberpfalz).

129. Goßner, B., Prof. Dr., München, Mineralog. Institut d. Univ.

Neuhauserstr. 51.

130. Goette, Clemens, Dr., Sanitätsrat, Spezialarzt für Hals-, Nasen-, Ohrenleiden, Berlin SW 48, Friedrichstr. 11 I.

131. Göttingen, Universitätsbibliothek.

- 132. Göttingen, Mineralog. Institut der Universität.
- 133. v. Goetze, Margarete, Studienrätin, Helmstedt (Braunschweig), Neumärkerstr. 3.
- 134. Granigg, Bartel, Dr., Professor, Montanist. Hochschule, Leoben (Steiermark).

135. Graz, Geolog. Institut der Techn. Hochschule.

- 136. Greifswald, Geolog. u. mineralog. Institut der Universität.
- 137. Greiser, Georg, Bergwerksbesitzer, Hannover, Fischerstr. 1.
- 138. Grengg, R., Dr., Professor, Technische Hochschule, Wien IV, Karlsplatz.
- 139. Grimm, H. G., Dr., Professor, Würzburg, Schönleinstr. 3.
- 140. *Groß, Rudolf,* Dr., Professor, Mineralog. Institut der Universität Greifswald.

141. Grühn, Anni, Studienrat, Hamburg 24, Lessingstr. 2.

- 142. Gruner, John W., Dr., Professor, University of Minnesota Dept. of Geology & Mineralogy, Minneapolis (Minn.), U. S. A.
- 143. Gruson, Otto, Fabrikbesitzer, Magdeburg-B., Hallesche Str. 6. (G.)

144. Guberth, Hugo, Dr. phil., Innsbruck, Sonnenburgstr. 2.

- 145. Gürich, G., Dr., Professor, Hamburg, Mineralog.-geolog. Staats-Institut, Lübecker Tor 22.
- 146. v. Gutmann, Max, Ritter, Bergrat, Wien I, Kantgasse 6.
- 147. \*v. Gwinner, Arthur, Dr., Direktor der Deutschen Bank, Berlin W 10, Rauchstr. 1.
- 148. *Haas, J. O.*, Dr., Geologe, Hagenau (Elsaß), Wintershausener-straße 32.
- 149. *Haase*, K., Dr., Betriebsleiter, Kaliwerke Bleicherode (Harz), Schachtanlage.

- 150. *Hadding, A.*, Dr., Dozent, Lund (Schweden), Mineralog.-geol. Institut.
- 151. Haffner, Heinrich, Bergassessor, Hedemora (Schweden).
- 152. Hahn, Alexander, Idar a. d. Nahe, Brunnengasse 1. (G.)
- 153. *Haitinger*, *Ludwig*, em. Direktor der österr. Gasglühlicht- und Elektrizitäts-Gesellschaft, **Weidling**, Nieder-Österreich, Villa Brunnenpark, Brandmayergasse 2. (G.)
- 154. Halle a. S., Mineralog. Institut der Universität., Domstr. 5.
- 155. Haller, Hans, Dr. phil., Chemiker a. d. Preuß. geol. Landesanstalt, Berlin N 4, Invalidenstr. 44.
- 156. *Hambloch*, *Anton*, Dr.-Ing. h. c., **Andernach** a. Rh., Breitestraße 78.
- 157. *Hamburg*, Staats- und Universitätsbibliothek, **Hamburg 1**, Speersort.
- 158. *Hannover*, Geolog. u. mineralog. Institut der Technischen Hochschule.
- 159. *Harbort, R.*, Dr., Professor, Charlottenburg, Berlinerstr. 170, Lagerstätteninstitut der Bergbauabt. der Techn. Hochschule, Privatanschrift: Berlin-Dahlem, Landoltweg 19.
- 160. Harrassowitz, L., Prof. Dr., Gießen, Ludwigstr. 30.
- 161. *Härtel*, *F.*, Dr., Geologe, Leipzig, Talstr. 35, Geolog. Landes-anstalt.
- 162. *Hartwig, Wilhelm*, Assistent am Mineralog.-petrogr. Institut der Univ., Berlin N4, Invalidenstr. 43.
- 163. Hausmann, Georg, i. Fa. R. Winkel, Göttingen, Königsallee 21.
- 164. Heide, Fritz, Dr., Assistent, Göttingen, Mineralog. Institut.
- 165. **Heidelberg**, Geolog.-paläontologisches Institut der Universität, Hauptstraße 52 II.
- 166. Heim, Fritz, Dr., Regierungsgeologe, München, Georgenstr. 241.
- 167. Heim, J., Dr., Professor am Realgymnasium, Meiningen, Sedanstr. 171.
- 168. *Heineck*, *F.*, Dr., Oberstudiendirektor, Wiesbaden, Klopstock-straße 21. (G.)
- 169. *Hellmers*, *Hans*, Dr., Berlin N 4, Invalidenstr. 42, Landwirtschaftliche Hochschule.
- 170. Henglein, M., Dr., Professor, Karlsruhe i. B., Kaiserallee 16.
- 171. Hentsch, Johannes, Studienassessor, Leipzig-Schl., Oeserstraße 2IVr.
- 172. Hentschel, Hans, Dr., Leipzig, Kochstr. 51 IV.
- 173. Herlinger, Erich, Dr., München, Pettenkoferstr. 24 III l.
- 174. Herre, Rudolf, cand. phil., Hilfsassistent, Jena, Knebelstr. 14 IV.
- 175. Herrmann, Ernst, Dr., Berlin, Seestraße 115.
- 176. Herzenberg, R., Dr., La Paz (Bolivia), Casilla 677.

177. Hessische Geologische Landesanstalt, Darmstadt, Paradeplatz 3.

178. Heydrich, Karl, Dr., Studienrat, Hildburghausen, Hohe-

straße 21. (G.)

179. Hibsch, J. E., Professor, Wien XVIII/1, Erndtgasse 26.

180. *Hildebrand*, *E.*, Dr. phil., Assistent am mineralog.-geolog. Institut d. Techn. Hochschule, *Hannover*, Callinstr. 2<sup>I</sup>.

181. *Himmel, Hans,* Dr., Assistent am mineralog. Institut von V. Goldschmidt, **Heidelberg**, Hauptstr. 48.

182. Himmelbauer, A., Dr., Professor a. d. Hochschule f. Bodenkultur, Wien XVIII, Hochschulstraße 17. (G.)

183. Himmelbauer, Friedrich, Geologe, München, Bauerstraße 22 IIr.

184. Hintze, A., Dr., Freiburg i. B., Kunigundenstr. 10. (G.)

185. Hirsch, Willy, Dipl.-Bergingenieur, München, Leopoldstr. 1261.

186. *Hirschwald*, J., Dr., Professor, Geh. Reg.-Rat, Berlin-Dahlem, Im Gehege 12. (G.)

187. Hlawatsch, Karl, Dr., Wien XIII/5, Linzer Straße 456. (G.)

188. Hoffmann, C., Dr., Geologe, Pechelbronn (Elsaß), Erdölwerke.

189. *Hofmann, Friedrich*, Studienrat, Altenburg (Thür.), Sporenstraße 2 II.

190. *Hohenheim* (Württemberg), Landwirtschaftliche Hochschule, Bibliothek.

191. Hoppe, W., Dr. phil., Assistent am mineralog.-petr. Institut d. Universität, Leipzig, Karolinenstr. 27 III.

192. *Houdelet, Alexander*, Juwelier und Edelsteinsachverständiger, Berlin N 4, Invalidenstraße 33.

193. *Hubach, Heinrich,* Dr., Bogota (Columbia), Südamerika, Ministerio de Industria.

194. Hugi, E., Dr., Professor, Bern, Kornhausstr. 14.

195. Hummel, Karl, Dr., Professor, Gießen, Bahnhofstr. 65 B.

196. Hutchinson, A., Dr., Pembroke College, Cambridge (England).

197. Huth, Willi, Dr. phil., Berlin-Zehlendorf, Düppelstr. 19 pt.

198. Huttenlocher, Heinrich, Dr., Privatdozent, Bern, Vennerweg 1.

199. Innsbruck, Geologisches Institut der Universität.

200. Innsbruck, Mineralog.-petrographisches Institut, Alte Universität.

201. Ivers, Ernst Joachim, Dipl.-Ing., Assistent a. d. Bergakademie, Freiberg (Sa.), Schützenstr. 6.

202. *Iwanoff*, L., Professor, Berginstitut, Ekaterinoslaw (S.-Rußland), Mineralogisches Kabinett.

203. Jahn, A., Apotheker, Mineralienhandlung, Plauen i. V., Oberer Graben 91.

- 204. Jakob, Johann, Dr., Professor, Mineral.-petrograph. Institut d. eidgenössischen Techn. Hochschule, Zürich.
- 205. Jacoby, Kurt, Leipzig, Markgrafenstr. 4, i. Fa. Akademische Verlagsgesellschaft.
- 206. Jena, Gesellschaft für Mineralogie und Geologie.
- 207. Jena, Mineralog.-geolog. Institut, Schillerstr. 12.
- 208. Johannsen, Albert, Dr., Professor, Rosenwald Hall, University of Chicago, Chicago (Ill.), U. S. A.
- 209. \*Johnsen, A., Dr., Professor, Berlin N4, Invalidenstr. 43, Mineralog.-petrogr. Institut. (G.)
- 210. Jung, Hermann, Dr., Assistent, Jena, Mineral. Inst. d. Univ., Schillerstr. 12.
- 211. Kahrs, E., Dr., Direktor des Museums für Heimat- und Naturkunde, Essen, Burgplatz 1. (G.)
- 212. Kaiser, E., Dr., Professor, Geh. Regierungsrat, Institut f. allgem. u. angewandte Geologie, München, Neuhauserstr. 51. (G.)
- 213. Kalb, Georg Willi, Dr., Privatdozent, Assistent am Mineralog.geologischen Institut, Köln, Severinswall 38.
- 214. Kali-Forschungsanstalt, G. m. b. H., Leopoldshall b. Staßfurt, Bodestr. 11.
- 215. v. Karabacek, Hans, Ritter, Dr., Direktor, Wien V, Hauslobgasse 7. (G.)
- 216. Karlsruhe i. B., Geolog.-mineralog. Institut d. Technischen Hochschule.
- 217. **Kasan** (Rußland), Mineralog. Institut der Staatsuniversität (Prof. Krotov).
- 218. **Keil**, **Fritz**, Dr., zuletzt **Herrenwyck** bei Lübeck, Hochofenwerk, derzeitige Anschrift unbekannt.
- 219. Kempf, H., Dr. med., Leipzig-Lindenau, Demmeringstr. 45.
- 220. Kiel, Mineralog. Institut der Universität, Schwanenweg 20 a.
- 221. Killig, Franz, Dr., Degerhamn (Öland, Schweden).
- 222. Klemm, G., Professor, Dr., Oberbergrat, Darmstadt (Hessen), Wittmannstraße 15.
- 223. Klingner, Fritz Erdmann, cand. geol., Salzderhelden (Prov. Hannover).
- 224. Klockmann, F., Dr., Professor, Geh. Reg.-Rat, Aachen, Lousbergstr. 3. (G.)
- 225. Ktöres, C., Dr., Studienrat, Privatdozent, Stralsund, Knieperdamm 7.
- 226. Kluge, Robert, Betriebsleiter, Oelsburg, Post Großilsede (Hann.).
- 227. Koch, Leo, cand. chem., Köln, Paulstr. 11.
- 228. Koechlin, Rud., Dr., Hofrat, Wien V/1, Siebenbrunneng. 29. (G.)
- 229. Kohl, E., Dr., Bergrat, Berlin W 30, Luitpoldstr. 41.

230. Köhler, Alexander, Dr., Assistent am Min.-petrogr. Institut der Universität Wien I, 1, Karl Luegerplatz 5.

231. Kolbeck, F., Dr., Professor, Geh. Bergrat, Freiberg in Sachsen,

Marienstr. 1. (G.)

- 232. Kölbl, Leopold, Dr., Wien XVIII, Hochschule für Bodenkultur.
- 233. Köln, Geologisches Institut der Universität, Severinswall 38. 234. Königsberg i. Pr., Geolog. Paläontolog. Institut der Universität,
- 234. Königsberg i. Pr., Geolog.-Paläontolog. Institut der Universität,
  Lange Reihe 4.
- 235. Königsberg i. Pr., Mineralog. Institut der Universität, Steindamm 6.
- 236. **Koenigsberger**, J., Dr., Professor, **Freiburg** i. Br., Math.-phys. Institut d. Universität, Günterstalstr. 47. (G.)
- 237. Körber, F., Dr. phil., Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, Gerhardstr. 135.
- 238. *Koref, Fritz*, Dr. phil., Osramgesellschaft G. m. b. H., Berlin 0 17 Ehrenbergstr. 11—14.
- 239. Korreng, Ernst, Dr., Studienrat, Berlin N113, Wichertstr. 63 III.
- 240. Kratzert, J., Dr., Stettin, Hohenzollernstr. 66 II.
- 241. **Kreutz, Stephan,** Dr., Professor der Universität **Krakau** (Galizien), Wolska 17. (G.)
- 242. Krüger, Fr., Prof. Dr., Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.
- 243. Ktenas, Konstantin A., Professor, Athen (Griechenland), Akademiestr. 38.
- 244. Küchler, H., Dr., Studienassessor, Sonneberg (Thür.), Schiershausstr. 18.
- 245. Kühlwein, Fritz Ludwig, Dipl. Bergingenieur, Bergreferendar, Hamburg-Harvestehude, Bahnstr. 5.
- 246. Kühnscherf, Emil, Fabrikant, Dresden-A., Große Plauensche Straße 20. (G.)
- 247. *Kumm*, *A.*, Dr., Privatdozent, Braunschweig, Mineralog.-geolog. Institut der Techn. Hochschule.
- 248. Kunitz, Wilhelm, Dr., Halle a. S., Mineral. Institut d. Universität, Domstr. 5.; privat: Rainstr. 17.
- 249. Kunz, George F., Dr., New York, U. S. A., 405. 5th Ave.
- 250. Kusche, A., München, Leopoldstraße 1261. (G.)
- 251. Lang, Richard, Dr., Professor, Halle (Saale), Wilhelmstr. 7.
- 252. Laubmann, H., Dr., München, Lucile Grahnstr. 38.
- 253. Laves, Fritz, stud. min., Göttingen, Merkelstr. 9.
- 254. Lebherz, Anton, Dr., zuletzt Nürnberg, derzeitige Anschrift unbekannt.
- 255. Lehmann, Emil, Dr., Professor, Berlin-Tempelhof, Germania-straße 13.
- 256. Lehmann, Walter, Dr., Hamburg 33, Hellbrookstr. 83II.

- 257. Leipzig, Geolog.-palaeont. Institut der Universität, Talstr. 35 II.
- 258. Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität.
- 259. *Leiss, Carl*, Dr. h. c., Optische und feinmechanische Werkstätte, **Berlin-Steglitz**, Stubenrauchplatz 1. (G.)
- 260. Leitz, Ernst, Optische Werke (Bücherei), Wetzlar.
- 261. Leonhardt, Johannes, Dr., Greifswald, Mineralog. Institut, Langefuhrstr. 23 d.
- 262. Levi. Georgio Renato, Professor, Milano, R. Istituto Tecnico Superiore, Piazza Cavour 4; privat Via Castelfidardo 7.
- 263. Liebrecht, F., Dr., Geologe, Lippstadt i. W., Wiedenbrücker Landstraße 5. (G.)
- 264. Liesegang, Raphael E., Dr. h. c., Frankfurt a. M., Schloßstr. 21.
- 265. Limbrock, P. H., Dr., Missionar, Ndona-Endeh (Flores, Niederländisch Ostindien).
- 266. *Lincio, G.*, Dr., Prof. a. d. Universität **Modena** (Italien), Rua Frati 21. (G.)
- 267. *Linck, G.*, Dr., Dr. jur. h. c., Professor, Geh. Hofrat, **Jena**, Mineralog. Institut der Universität. (G.)
- 268. Lindley, H. W., Dr. phil., Gießen, Mineralog. Institut der Universität.
- 269. Lissauer, Jonny, i. Fa. N. V. Ertsmaatschappij "Mineralia", Amsterdam (Holland), Sarphatistraat 44/46.
- 270. Lithogaea, Institut für angewandte Mineralogie und Petrographie (Prof. Dr. W. Arschinoff) Moskau, B. Ordinka 32.
- 271. Loebe, R., Dr., Professor, Waidmannslust bei Berlin.
- 272. Löffler, Richard, Dr., Bergrat, Saulgau (Württemberg), Lindenstraße 2.
- 273. Lotz, Heinrich, Dr., Bergrat, Berlin-Dahlem, Ehrenbergstr. 17.
- 274. Lotze, Reinhold, Dr. phil., Regierungsrat, Stuttgart, Filderstraße 1.
- 275. *Machatschki*, *Felix*, Dr. phil., Privatdozent, Graz, Universitätsplatz 2.
- 276. "Maja", Berg- und Hüttenmänn. Verein, Clausthal (Harz), Sorge 800.
- 277. Marburg, Hessen, Mineralog. Institut der Universität.
- 278. Marburg, Hessen, Universitätsbibliothek.
- 279. Marchet, Arthur, Dr., Dozent am Mineral.-petrogr. Institut, Wien I, Karl Luegerplatz.
- 280. Maria-Laach, Bibliothek der Abtei.
- 281. v. Matuschka, Franz, Graf, Dr., Berlin-Schöneberg, Innsbrucker Str. 44.
- 282. Maucher, W., Dipl.-Ing., München, Schellingstr. 73c.
- 283. Mauritz, Béla, Dr., Professor, Budapest VIII, Muzeum-Körut 4.

284. Mc Caughey, Wm. J., Dr., Professor, Ohio State University, Dept. of Mineralogy, Columbus (Ohio), U. S. A.

285. Meier, Otto, Dr., Mödling b. Wien, Enzersdorferstr. 30.

286. Meigen, W., Dr., Professor, Gießen, Südanlage 16.

287. Mende, Fritz, Dr., Königsberg i. Pr., Mineralog. Institut, Steindamm 6.

288. Menzer, Georg, stud. phil., Berlin N 4, Invalidenstr. 43 (Min. Institut.)

289. Meyer, Emil, Dr., Apotheker, Kerpen b. Köln, Adlerapotheke.

290. Michel, Herrmann, Dr., Wien I, Burgring 7, Naturhist. Staatsmuseum.

291. Milch, L., Dr., Professor, Breslau, Mineralog. Institut., Schuhbrücke 38/39. (G.)

292. v. Miller, Heinrich, Ritter von u. zu Aichholz, Dr., Wien III, Beatrixgasse 32. (G.)

293. Möckel, Konrad, Dr., Mittelschulprofessor, Hermannstadt, Sibiu (Rumänien [Siebenbürgen]), Friedenfelsstr. 13.

294. Moeller, Axel L., Dipl. Ing., Göttingen, Lotzestr. 20a.

295. Moser, Hubert, Direktor, Vordernberg, Obersteiermark.

296. Mügge, O., Dr., Professor, Geh. Bergrat, Göttingen, Wilhelm Weberstr. 9. (G.)

297. Mühlen, von zur, L., Dr. phil., Geolog. Landesanstalt, Berlin N 4, Invalidenstr. 44.

298. Müllbauer, Franz, Dr., Assistent am mineralog. Institut d. Univ. München, Neuhauserstr. 51.

299. Müller, Heinrich, Dr., Assistent am Min.-geol. Staatsinstitut, Hamburg 5, Lübeckerthor 22.

300. Müller, Wilhelm, Studienrat, Dessau, Akensche Str. 3.

301. München, Bayer. Staatsbibliothek.

302. München, Mineralog. Staatssammlung, Neuhauserstr. 51.

303. Mütze, Max. Studienrat, Bautzen, Stieberstr. 321.

304. Nacken, R., Dr., Professor, Frankfurt a. M., Mineralog. Institut. Robert Mayerstr. 6. (G.)

305. Naturhistorisches Institut, Dr. L. Eger, Wien VI, Theobaldgasse 5.

306. \*Naumann, M., Dr., Fabrikbesitzer, i. Fa. Serpentinsteinwarenfabrik R. Naumann, Waldheim i. Sa.

307. Nies, A., Dr., Professor, Mainz, Naturhistorisches Museum.

308. Niggli, P., Dr., Professor, Zürich 6, Mineralog. Institut d. eidgen. Techn. Hochschule, Sonneggstr. 5.

309. Nikoloff, Naum, Dozent für Mineralogie und Petrographie, Sofia, Uliza Krakza 9.

310. Nottmeyer, Otto. Dr.-Ing., Dipl.-Bergingenieur, Oberhausen (Rhld.), Gute Hoffnungshütte B. A. III.

- 311. **Nugel, Karl,** Dr.-Ing., Assessor, Geschäftsführendes Vorstandsmitglied der Gesellsch. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, **Berlin SW 11,** Königgrätzerstr. 106.
- 312. Nunn, C. S., Marion, Kentucky, Vereinigte Staaten v. Amerika.
- 313. Nürnberg, Geolog. Sektion der Naturhistorischen Gesellschaft, Luitpoldhaus, Gewerbemuseumsplatz 4.
- 314. Obermiller, Walther, i. Fa. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Johannesstr. 32.
- 315. O'Daniel, Herbert, München, Neuhauserstr. 51, Mineralog. Institut.
- 316. Oebbeke, K., Dr., Professor, Geh. Hofrat, München, Mineralog. Institut der Techn. Hochschule. (G.)
- 317. Oehrn, Adolf, Bergingenieur, Berlin-Schöneberg, Haberlandstraße 3.
- 318. Pabisch, Heinrich, Professor, Wien VI, Grasgasse 5. (G.)
- 319. Pabst, Adolf, Student, 2619 Parker Street, Berkeley (Cal.), U. S. A.
- 320. *Palache*, *Charles*, Professor an der Harvard Universität, Cambridge, Mass. U. S. A, Oxford Street, Department of Mineralogy and Petrography.
- 321. Pardillo, Francisco, Prof., Universität Barcelona (Spanien).
- 322. Parker, Robert, Dr., Mineral. Instit. d. eidgen. Techn. Hoch-schule, Zürich 6, Sonneggstr. 5.
- 323. Pastore, Franco, Dr., Buenos Aires (Argentinien), Maipu 1241.
- 324. Pauli, O., Dr., Studienrat, Frankfurt a. M., Bockenheimer Landstr. 142a.
- 325. Pavlow, A. P., Professor, Moskau (Rußland), Geolog. Institut der Universität.
- 326. Peine, Joh., Dr., Studienrat, Rudolstadt, Adolfstr. 5.
- 327. Person, Paul, Hannover, Georgstr. 13.
- 328. \*Petrascheck, W., Dr., Professor, montan. Hochschule Leoben.
- 329. Petrow, Kurt, Dr., Spandau, Straßburgerstr. 43.
- 330. v. Philipsborn, Hellmut, Dr., Gießen, Mineralog. Institut der Universität.
- 331. Pietzsch, Kurt, Dr., Landesgeologe, Leipzig, Talstraße 35.
- 332. Plank, Anton, Dr., Bad Nauheim, Ludwigstr. 15.
- 333. Popoff, Boris, Dr., Professor, Riga, Popoffstr. 8.
- 334. *Porsche*, J., Dr., Gymnasialprofessor, Aussig, Anzengruberstr. 2 (C. S. R.). (G.)
- 335. *Postelmann, Alfred*, Oberstudiendirektor, Königsberg i. Pr., Tiergartenstr. 20.
- 336. *Prager*, C., Berginspektor, Wathlingen (Kreis Celle), Kaliwerke Niedersachsen.
- 337. Preiswerk, H., Dr., Professor, Basel, Markircherstr. 7.

338. Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin N 4, Invalidenstr. 44.

339. Pulfrich, Max, Dr., Berlin-Steglitz, Kleiststr. 21.

340. Quensel, Percy D., Dr., Professor, Stockholm, Mineralogiska Institutionen, Stockholms Högskola, Drottninggatan 118.

341. Raabe, Wilhelm, Dipl.-Bergingenieur, Bochum 5, Maschinenfabrik Fr. Gröppel.

342. Raaz, Franz, Dr., Assistent am Mineralog. Institut d. Universität, Wien 7, Hermanngasse 25.

343. Rack, Georg, Dr., Beuthen (Oberschlesien), Wilhelmstr. 251.

344. Ramdohr, Paul, Dr., Professor, Mineralog. Institut d. Techn. Hochschule Aachen (Rhld.), Wüllnerstr. 8.

345. Rasch, Walther, Dr., Königsberg i. Pr., Tragh. Pulverstr. 39.

346. Ray, Suchard Kumar, Dr. phil., Zürich 6, Mineralogisches Institut, Sonneggstr. 5.

347. Redlich, K. A., Dr., Professor, Prag I, Huzova 5.

348. Rehwald, Gerhard, Bergbaubeflissener, Clausthal, Rollstr. 263.

349. Reifner, Joseph, Bergdirektor, Arnau (Böhmen).

350. Rein, Eduard, Chemnitz, Annaberger Str. 10. (G.)

351. *Reinhard*, *M.*, Dr., Professor, Basel, Mineralog. Institut der Universität, Münsterplatz 6/7.

352. Reinisch, R., Dr., Professor, Mockau b. Leipzig, Kielerstr. 79.

353. Reuning, Ernst. Dr., Privatdozent, Gießen, Ludwigsplatz 2.

354. Reusch, Hermann, Dr., Bergassessor, Oberhausen (Rhld.).

355. Reuter, Aug., Dr., Bad Homburg v. d. H. (G.)

356. Riedenauer, Karl, Studienassessor, Lohr a. Main, Anlagestraße  $452^{\,1}/_{\!8}$ .

357. Ries, A., Dr., Hochschulprofessor, Freising i. Bay., Lyzeum.

358. *Rimann, E.*, Dr., Professor, **Dresden-A.24**, Mineralog.-geolog. Institut d. techn. Hochschule, Bismarckplatz. (G.)

359. *Rinne, F., Dr.*, Dr.-Ing. e. h., Professor, Geh. Reg.-Rat u. Geh. Hofrat, Leipzig, Mineralog. Institut der Universität. Talstr. 38. (G.)

360. Ritter, Fritz, Zahnarzt, Hildesheim, Goslarsche Str. 6.

361. Rösch, Siegfried, Dr. phil., Leipzig, Mineralog. Institut, Talstr. 38.

362. Rose, H., Dr., Professor, Mineralogisches Institut, Hamburg, Lübeckerthor 8, privat Hamburg 37, Parkallee 4 I.

363. Salomon-Calvi, W., Dr., Professor, Geh. Hofrat, Heidelberg, Geolog. Institut d. Univ., Hauptstraße. (G.)

364. Sauer, A., Dr., Professor, Stuttgart, Technische Hochschule.

365. Schaefer, W., Dr., Studienrat, Berlin N 113, Bornholmerstr. 6. 366. Schaller, Waldeman T. Washington D. C. U.S. A. Dant of

366. Schaller, Waldemar T., Washington D. C., U. S. A., Dept. of the Interior. Geological Survey.

- 367. Scharizer, Rudolf, Dr., Professor, Graz, Steiermark, Mineral. Institut der Universität. (G.)
- 368. Scheffer, L., Bergassessor, Dr.-Ing., Darmstadt, Dieburgerst. 199.
- 369. Scheibler, Adolf, i. Fa. Scheibler u. Co., Crefeld, Roonstr. 81.
- 370. Scheumann K. H., Dr., Professor, Gießen, Mineralog. Institut.
- 371. Schiebold, E., Dr., Professor, Leipzig, Talstr. 38, Mineralog. Institut.
- 372. Schildbach, Julie, Marienbad (Č. S. R.), Goethehaus. (G.)
- 373. Schloßmacher, K., Dr., Privatdozent, Landesgeologe, Berlin N4, Invalidenstraße 44.
- 374. Schmidt, Bruno, Fabrikdirektor, Plauen i. V., Karlstr. 37II.
- 375. Schmidt, Kurt, Dr., Studienrat, Schleiz, Böttgerstr. 4.
- 376. Schmidt, Otto, Dr., Eisenberg (Thüringen), Porzellanfabrik Bremer & Schmidt.
- 377. Schmidt, Walter, Dr. phil., Professor, Leoben (Steiermark), Mareckkai 2.
- 378. Schnaebele, E., Dr., prakt. Geologe, Straßburg i. E., 31 rue Erkmann-Chatrian.
- 379. Schnarrenberger, C., Dr., Landesgeologe, Freiburg i. Br., Eisenbahnstr. 62 a.
- 380. Schneiderhöhn, Hans, Dr., Professor, Freiburg i. Br., Mineralogisches Institut der Universität, Burgunderstr. 30.
- 381. Schöppe, W., Dr.-Ing., Bergdirektor, Wien VI, Gumpendorfer-straße 8.
- 382. Scholich, K., Dr., Oberlehrer, Lima (Perú), Colegio alemán, Casilla 251.
- 383. Schott und Genossen, Glaswerk, Jena.
- 384. Schröder, Max E. V., Dr., Bergrat, Gera-R., Bismarckstr. 511.
- 385. Schulz, Karl, Dr., Studienrat, Berlin N31, Brunnenstraße 40. (G.)
- 386. Schumacher, Friedr., Dr.-Ing., Professor, Freiberg i. Sa., Schützenstr. 6.
- 387. Schumacher, Wilhelm, Dr., in Fa. Dr. Schumacher u. Co., Berlin NW 40, Herwarthstr. 4 (privat Zehlendorf, Parkstr. 5).
- 388. Schwalbe, Alfred, Dr., Eisenach, Nordstr. 2.
- 389. Schwantke, Arthur, Dr., Professor, Marburg, Mineralog. Institut der Universität. (G.)
- 390. \*Schwarzmann, Max, Dr., Professor, Karlsruhe in Baden, Gartenstr. 32. (G.)
- 391. Schwietring, Fr., Dr., Studienrat, Celle, Rhegiusstr. 151.
- 392. Schwinner, R., Dr. phil., Professor für Geologie, Graz, Harrachy 26.
- 393. Seebach, Max P. W., Dr., Leipzig-Co., Elisenstr. 154. (G.)
- 394. Seifert, Hans, Dr., Assistent am Mineralog. Institut, Berlin N 4, Invalidenstraße 43.

395. Siepert, Paul, Dr., Direktor, Neukölln, Berliner Straße 10. (G.)

396. Sigmund, Alois, Dr., Vorstand der mineralog. Abtlg. d. st. Landesmuseums Joanneum in Graz, Raubergasse 10.

397. Silberstein, Georg, Berlin NW 52, Calvinstr. 3.

398. Skaupy, Dr. phil., i. Fa. Osramgesellschaft, Berlin 0 17, Ehrenbergstr. 11—14.

399. Sociedad Scientifica Argentina, Buenos Aires, Cevallos 269.

- 400. Soellner, J., Dr., Professor, Freiburg i. Br., Kartäuserstr. 83. (G.)
- 401. Sommer, M., Dr., Studienassessor, Marienberg i. Sa., Am Bahnhof 4.
- 402. Spangenberg, K., Prof. Dr., Kiel, Mineralog. Institut d. Universität, Schwanenweg 20 a.
- 403. Stanciu, Victor, Dr., Professor für Mineralogie und Petrographie an der Universität Cluj (Klausenburg), Rumänien, Str. Regele Ferdinand 44.

404. Stark, Michael, Dr., Professor, Prag II, Weinberggasse 3. (G.)

- 405. Steinhoff, E., Dr., Versuchsanstalt der Gelsenkirchener Bergu. Hüttengesellschaft Dortmunder Union, **Dortmund**, Rheinischestraße 169.
- 406. Steinmetz, H., Dr., Professor, München, Neuhauserstr. 51.
- 407. **Steuer, Alexander,** Dr. phil., Prof. für Geologie an der Techn. Hochschule, **Darmstadt**, Herdweg 110.
- 408. Stille, H., Dr., Professor, Göttingen, Geolog. Institut.
- 409. Stöber, F., Dr., Professor (früher Universität Gent, Belgien), Krümmel a. d. Elbe, Post Geesthacht b. Hamburg.
- 410. Stoklossa, H. Georg, Dr. phil., Assistent am Mineralogischen Institut, Breslau 10, Lehmdamm 22 (Gths.).
- 411. Stolley, E., Professor, Dr., Braunschweig, Mineralog. u. geol. Institut, Techn. Hochschule.
- 412. Stremme, H., Dr., Professor, Danzig-Langfuhr, Geolog. Institut der techn. Hochschule.
- 413. Stutzer, O., Dr., Professor, Hitfeld b. Harburg, Prov. Hannover.
- 414. Sudhaus, Käthe, Dr., Studienrat, Frankfurt a.O., Wildenbruchstr. 14 II.
- 415. Sung, Sze Biu, Berlin-Friedenau, Rubenstr. 20.
- 416. Süβ, Johannes, Dr., Dresden-A. 26, Zwinglistr. 25.
- 417. Sustschinsky, Peter, Dr., Professor, Novotscherkassk (Rußland), Mineralog. Institut, Polytechnikum.
- 418. v. Szentpétery, Sigmund, Professor, Dr., Universität Szeged (Ungarn), Tisza Lajos Körut 6.
- 419. Tammann, G., Dr., Professor, Geh. Reg.-Rat, Göttingen, Bürgerstr. 50. (G.)
- 420. Taubert, E., Dr., Studienrat, Dessau, Goethestr. 17. (G.)
- 421. Terpstra, P., Dr., Groningen (Holland), Hoornsche Dyk 23.

- 422. Tertsch, Herm., Dr., Landesschulinspektor, Wien XIV, Reindorfgasse 37. (G.)
- 423. Thilo, Fritz, Assistent am mineralog. Institut, Jena, Schiller-straße 12.
- 424. \*Thost, R., Dr., Berlin W 35, Schöneberger Ufer 12a. (G.)
- 425. Tokody, L., Dr., Adjunkt an der Technischen Hochschule, Budapest I, Muegyeten.
- 426. Tosch, E., Lehrer, Berlin 0 34, Warschauerstr. 69 vorn IV, bei Müller.
- 427. Tröger, E., Dipl. Bergingenieur, Mineralog. Institut d. techn. Hochschule, Dresden-A. 24, Bismarckplatz.
- 428. Trondhjem, Norwegen, Geolog. Institut, Techn. Hochschule.
- 429. Trübsbach, Carl Julius, Dr., Chemnitz (Sa.), Wilhelmplatz 1.
- 430. Tübingen, Mineralogisches Institut der Universität.
- 431. Tübingen a. N., Universitätsbibliothek.
- 432. *Ulrich*, *Fr.*, Dr., Assistent am Min.-petrogr. Institut der Karls-Universität, **Prag II**, Albertor 6 (Č. S. R.).
- 433. Umrath, Wilhelm, Fabrikant, Graz III, Hochsteing. 59. (G.)
- 434. *Utrecht*, Mineral.-geol. Institut d. Universität, Ganzenmarkt 32. 435. *Valeton*, *J. J. P.*, Dr., Professor, Breslau 16, Auenstr. 35.
- 436. Vater, H., Dr., Professor, Geh. Forstrat, Tharandt (Sachsen). (G.)
- 437. Vendl, Aladar, a. o. Professor, Budapest VII, Mineral.-Geol. Institut d. techn. Hochschule, Vörösmarty utca 10/b.
- 438. Vendl, Miklos, Dr., Professor, Sopron, Kgl. Ungar. montanist. Hochschule, Mineral.-geol. Institut.
- 439. Vernadsky, W., Professor, Akademie der Wissenschaften, Mineralog. Museum, Leningrad, Wassili Ostrow 7, Linie 2.
- 440. Vortisch, Erh., Dr., Nowawes bei Berlin, Wilhelmstr. 22.
- 441. Waitz, Paul, Dr., Tacuba D. F., Calle Parthenon, Mexico, Mexico.
- 442. Wahl, Walter, Dr., Professor der Chemie, Helsingfors (Finnland), Mariegatan 7.
- 443. Weber, Friedrich J., Kaufmann, Hamburg 24, Anngartstr. 22.
- 444. Weber, Leonhard, Dr., Professor, Mineralog. Institut der Universität, Freiburg (Schweiz).
- 445. Weber, Maximilian, Dr., Professor, München, Petrograph. Institut der Universität, Neuhauserstr. 51 (G.)
- 446. Weg, Max, Verlagsbuchhändler, Leipzig, Leplaystraße 1. (G.)
- 447. Weigand, W., Berlin-Friedenau, Schwalbacherstr. 5.
- 448. Weigel, O., Dr., Professor, Marburg (Hessen), Mineralog. Institut.
- 449. Weikert, Karl, Berlin-Friedenau, Stubenrauchstr. 52. 450. Weise, Curt, Dr., Düsseldorf, Zietenstr. 391.
- 451. Wellhöfer, Bernhard, stud. geol., Erlangen, Mineralog. Institut der Universität.

- 452. Wendekamm, Karl, cand. rer. nat., Kiel, Mineralogisches Institut, Schwanenweg 20 a.
- 453. Wenzel, Alfred, Dr., Brandenburg a. d. Havel, Fohrderstr. 43.
- 454. Werner, Heinrich, Bergrat, Celle (Hann.), Bahnhofstr. 30II.
- 455. Wetzel, W., Dr., Professor, Kiel, Düppelstraße 71.
- 456. Wien, Mineralog.-petrograph. Institut der Universität.
- 457. Wien, Mineralog.-petrogr. Abteilung des naturhist. Museums, Wien I, Burgring 7.
- 458. Wien, Mineralog. Institut der Universität (Prof. Dittler), Wien I, Reichsratstr. 4.
- 459. Wilke-Dörfurt, E., Dr., Professor für Chemie an der Techn. Hochschule, Stuttgart, Alexanderstr. 107 III.
- 460. Winkel, R., G. m. b. H., Göttingen.
- 461. Winkler, Franz, Dr., Krankenhausdirektor, Innsbruck, Leopoldstraße. (G.)
- 462. Witte, Wilhelm, Dr., Dipl.-Ingenieur, Wetzlar (Lahn), Turner-straße 16.
- 463. v. Wolff, F., Dr., Professor, Halle a. S., Mineralog. Institut, Domstraße 5. (G.)
- 464. Wolff, Hans Wilhelm, Dr., Studienassessor, Hannover-Linden, Posthornstr. 29.
- 465. Wolff, John E., Professor, Pasadena (Californien U. S. A.), 360 South Grand Ave.
- 466. Wülfing, E. A., Dr., Professor, Geh. Hofrat, Heidelberg, Mineralogisches Institut. (G.)
- 467. Würzburg, Mineralog.-geolog. Institut der Universität.
- 468. Yzerman, R., cand. geol., Wassenaar (Holland), Schouweg 43.
- 469. Zaleski, Stanislaus, cand. chem., Friedensrichter, Skarzysko, Distr. Kielce, Polen.
- 470. Carl Zeiss, Fa., Optische Werkstätte, Jena, Abteil. Bibliothek.
- 471. Zellner, Josef, derzeitige Anschrift unbekannt, zuletzt Ilmenau (Thür.).
- 472. Zocher, Hans, Dr. phil., Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4/6.
- 473. Zückert, Richard, Bergingenieur, Budweis (Č. S. R.), Hardtmuthwerke.
- 474. Zürcher, Joh. Friedr., Bühler (Appenzell, Schweiz).
- 475. Zürich, Mineralog. Inst. der Techn. Hochschule, Sonneggstr. 5.

<sup>(\*</sup> bezeichnet lebenslängliche, (G.) im Gründungsjahr eingetretene Mitglieder.)

Änderungen, die die Anschrift betreffen, wolle man dem Schriftführer Herrn Professor Dr. Paul Ramdohr, Aachen (Rhld.), Wüllnerstr. 8, sofort mitteilen.

### Zahlungen bitten wir zu richten:

An den **Schatzmeister** der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft: Herrn Dr. **R. Thost**, Berlin W 35, Schöneberger Ufer 12<sup>a</sup>

An die Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Berlin W 35, Postscheckkonto Berlin NW 7 Nr. 112678

oder

Bankkonto Nr. 10666 bei der Dresdener Bank, Wechselstube B, Berlin W 9, Potsdamer Str. 20.

An den Schatzmeister wolle man auch alle Anfragen über Preis und Bezug von **älteren Jahrgängen der "Fortschritte"** richten.

Der Vorstand ist zurzeit wie folgt zusammengesetzt:

Vorsitzender:

Geh. Reg.-Rat u. Geh. Hofrat Prof. Dr. Fr. Rinne, Leipzig.

I. Stellvertreter:

Prof. Dr. W. Eitel, Charlottenburg.

II. Stellvertreter:

Prof. Dr. K. Spangenberg, Kiel.

Schatzmeister:

Dr. R. Thost, Berlin.

Schriftführer:

Prof. Dr. P. Ramdohr, Aachen.

Redakteur der "Fortschritte": Prof. Dr. W. Eitel, Charlottenburg.

Der wissenschaftliche Beirat besteht zurzeit aus folgenden Herren

- 1. Professor Dr. G. Aminoff, Stockholm.
- 2. Hofrat Prof. Dr. F. Becke, Wien.
- 3. Geh. Bergrat Prof. Dr. O. Mügge, Göttingen.
- 4. Professor Dr. P. Niggli, Zürich.

Die modernen optischen Meßinstrumente des Kristallographen und Petrographen. Ihre Beschreibung und Justierung. Von Dr. h. c. Carl Leiss, Berlin-Steglitz. Mit 28 Abbildungen im Text. (Sonderdruck aus "Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. Bd. 10".) 91 S. gr. 8° 1925

Inhalt: I. Goniometer. 2. Achsenwinkelapparat nach E. A. Wülfing. 3. Refraktometer zur Bestimmung fester und flüssiger Körper. 4. Mikroskope. 5. Monochromatoren.

Die vorliegende Schrift gibt auf Grund einer 35 jährigen praktischen Erfahrung eine kurz gefaßte und klare Beschreibung nebst Erläuterung der Prüfungs- und Justiermethoden derjenigen optischen Instrumente, deren sich nach dem heutigen Stand der Wissenschaft und Technik der Kristallograph und Petrograph bedient. Instrumente, die durch neue Konstruktionen überholt sind oder gar nur noch historischen Wert haben, sind nicht berücksichtigt.

Goethes Verhältnis zur Mineralogie und Geognosie. Rede, gehalten zur Feier der akademischen Preisverteilung in Jena am 16. Juni 1906. Von Dr. Gottlob Linck, o. ö. Prof. der Mineralogie und Geologie. Mit Bildern von Goethe (Seidler) und Lenz und einem Brief-Faksimile. 48 S. Lex. 8º 1906

Rmk 2-

Die Umschau, 1907, Nr. 32: In dieser interessanten Schrift wird nachgewiesen daß Goethes Verdienste um diese Wissenschaften bisher nicht genügend gewürdigt seien Wie sein Denken überhaupt ein "gegenständliches" war (etwa im Gegensatz zu Schiller) so gruppieren sich auch hier seine umfassenden Gedanken um bestimmte Objekte und er wird zum leidenschaftlichen Sammler von Mineralien und Gesteinen. Seine Sammlungen ordnet er immer wieder nach dem neuesten System. Des Staatsmannes ökonomischer Blick zeigt sich auch hier, indem er über Kalkdüngung, Koksbereitung, neu herzustellende Legierungen, Mühlsteinmaterial, Schwefelquellen u. a. schreibt.

Goethe lieferte eine genaue Beschreibung der Feldspat-Zwillinge aus dem Karlsbader Granit, Beobachtungen über Egeran und über böhmische Granaten, Studien über Tonbildung infolge Verwitterung von Feldspat und über Abscheidung gelöster Minerale auf Klüften, über die verschiedene Widerstandsfähigkeit verwitternder Gesteine als Ursache von Landschaftsformen wie z. B. der Verengerung des Bodetales (Harz) im Granitgebiet, führt gewisse Kalksteine auf die kalkabscheidende Tätigkeit von Korallen zurück und vermutet die gleichzeitige Bildung weitgetrennter, aber die gleichen Versteinerungen führender Gesteine, indem er schon 1782 schreibt: "es wird nun bald die Zeit kommen, wo man Versteinerungen nicht mehr durcheinanderwerfen, sondern verhältnismäßig zu den Epochen der Welt rangieren wird" und betont im Gegensatz zur alten Cuvierschen Schule, "daß man zur Erklärung der vielen Erdbildungen nur alsdann gewaltsame Revolutionen zu Hilfe rusen muß, wenn man mit ruhigen Wirkungen, die denn doch der Natur am allergemäßesten sind, nicht mehr auskommen kann".

Goethe, Großherzog Carl August und die Chemie in Jena. Rede, gehalten zur Feier der akademischen Preisverteilung in Jena am 19. Juni 1926. Von Dr. Alexander Gutbier, o. ö. Prof. der Chemie in Jena. Mit 2 Abbild. auf Tafeln und 1 Faksimile. VI, 66 S. gr. 8° 1926

Die Entstehung eines eigenen Lehrstuhles für die Chemie in Jena, die mannigfachen Schicksale seiner ersten Professoren, Göttling und Doebereiner, die Verdienste Goethes und Carl Augusts um beide werden in dieser Rede lebendig und fesselnd geschildert.

Der eigentliche Vortrag ist hier im Druck durch Tafeln und Anlagen bedeutend erweitert. Die Anlagen enthalten eine Reihe von Schriftstücken, die hier zum ersten Mal, und zwar absolut getreu wiedergegeben werden. Auch ein neu aufgefundener Brief Doebereiners befindet sich darunter.

Carl von Linné als Mineralog. Von R. Sjögren. 42 S. gr. 8º 1909 Rmk 1.80

Carl von Linné als Geolog. Von A. G. Nathorst. Mit 2 Tafeln u. 10 Abbild. im Text. 90 S. gr. 80 1909 Rmk. 4.50 Dynamische Weltanschauung. Von Prof. Dr. Emil Frh. von Dungern. 31 S. gr. 8° 1920

Der durch seine biologischen Forschungen bekannte Verfasser bringt in dieser kleinen Schrift seine eigenartige Weltanschauung. Er glaubt an die Einheitlichkeit der Naturvorgänge, zwar nicht im Sinne der physikalischen Anschauung, welche das Weltgeschehen als einen Ablauf energetischer Vorgänge auffaßt, sondern findet die Grundlage der Naturvorgänge in den Kräften, nachweisend, daß die Energie allein nicht ausreicht. Durch dieses physikalische, aber in gewissem Sinne auch vitalistische Prinzip wird der Unterschied zwischen den physikalischen und der biologischen Welt aufgehoben. Die Abhandlung wird jedem Philosophen und Naturforscher, aber auch dem gebildeten Laien, eine Fülle von Anregungen bringen.

Ueber die Prinzipien der Bewegung, das Wesen der Energie und die Ursachen der Stoßgesetze. Von Prof. Dr. Emil Frh. von Dungern. 37 S. gr. 8° 1921

Die inhaltsreiche Schrift bringt Klarheit in die Begriffe Kraft, Masse, Bewegungsgröße und Energie. Sie lehnt die moderne Relativitätstheorie ab und zeigt, daß man die mechanischen Gesetze auf die Bewegungsgröße zurückführen kann, die der Kraft der Mechanik dem Wesen nach gleich ist und durch substantielle Ursachen wie Schwerkraft oder Druckkraft neu entsteht, durch Zusammentreffen entgegengesetzter Bewegungsgrößen verschwindet. Aus diesen Prinzipien lassen sich auch die Konstanz der Energie und die Stoßgesetze ableiten. Die erkenntnistheoretische Betrachtung der Mechanik führt zur dynamischen Weltanschauung.

Atomabbau und Atombau. Die physikalische Analyse des Atoms. Von Walter Gerlach, Prof. der Physik an der Universität Frankfurt a. M. Mit 3 Abbild. im Text. 52 S. gr. 8° 1923

Inhalt: Einleitung. — 1. Das Elektron. 2. Die Sondierung des Atoms. 3. Die Abbauanalyse. 4. Die elektromagnetische Atomanalyse. 5. Der Bau der Kristalle. 6. Die Kräfte der Materie. Gibt es einen Kernaufbau?

Chemiker-Zeitung, 1923: Eine hochinteressante zusammenfassende Darstellung der auf experimentelle Ergebnisse sich stützenden Anschauungen der modernen Physik über den Bau des Atoms. Das wertvolle Buch sollte sich im Besitz eines jeden Chemikers befinden.

Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Aerzte. Von Dr. J. Salpeter. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 154 Abbild. im Text. XI, 387 S. gr. 8° 1926 Rmk 16.—, geb. 18.—

Archiv der Mathematik und Physik, III. Reihe, Bd. 23: . . . Das Buch ist allen, denen an physikalischen, chemischen und biologischen Anwendungen gelegen ist, und die zugleich eine saubere Behandlung des rein mathematischen Stoffes zu schätzen wissen, aufs beste zu empfehlen.

R. Rothe, Hannover.

- Die Furcht vor der Mathematik und ihre Ueberwindung. Von Dr. Felix Auerbach, Prof. der Physik a. d. Univers. Jena. III, 68 S. gr. 8° 1924 Rmk 1.50
- Die Weltherrin und ihr Schatten. Ein Vortrag über Energie und Entropie. Von Prof. Dr. Felix Auerbach, Jena. Zweite, ergänzte und durchgesehene Auflage. 74 S. gr. 80 1913 Rmk 2.—
- Ektropismus oder die physikalische Theorie des Lebens. Von Prof. Dr. Felix Auerbach, Jena. 99 S. gr. 8° 1910 Von Rmk 2.60
- Aufbau des Erdballs. Rede, gehalten zur Feier der akademischen Preisverteilung in Jena am 21. Juni 1924 von Dr. phil. nat. Gottlob Linck, o. ö. Prof. der Mineralogie und Geologie. 24 S. gr. 8° 1924

# Handwörterbuch der Naturwissenschaften

Herausgegeben von

Prof. Dr. E. Korschelt-Marburg (Zoologie) Prof. Dr. G. Linck-Jena (Mineralogie und Geologie) Prof. Dr. F. Oltmanns-Freiburg i. Br. (Botanik), Prof. Dr. K. Schaum-Leipzig (Chemie), Prof. Dr. H. Th. Simon-Göttingen (Physik) Prof. Dr. M. Verworn-Bonn (Physiologie) Dr. E. Teichmann-Frankfurt a. M. (Hauptredaktion)

Auf 12030 Seiten Text: 777 selbständige Aufsätze m. 8863 Abbildungen u. 627 Biographien, verfaßt von 400 Mitarbeitern. 360 Seiten (= 1080 Spalten) Sachregister

Zehn Bände \* \* 1912-15 \* \* \* Rmk 200.-, geb. in Halbleder Rmk 280.-

Verlag von Gustav Fischer in Jena —

400 Mitarbeiter haben ihr Bestes dazu beigetragen, um eine Enzyklopädie der Naturwissenschaften in bisher unbekannter Art zu schaffen. Die einzelnen Artikel sind von Gelehrten verfaßt, die gerade in dem von ihnen bearbeiteten Spezialgebiet besonders bewandert sind. In gedrängter Form geben also hier vorzügliche Sachkenner Ueberblicke über die einzelnen Wissenszweige der Naturwissenschaften. Wir finden hier in alphabetischer Reihenfolge chemische neben zoologischen, botanische neben mineralogischen, physiologische neben physikalischen Artikeln.

Jedes Gebiet ist in einer solchen stofflich-sachlichen Abgrenzung gegeben, daß einerseits wissenschaftlich abgerundete Darstellungen ermöglicht, andererseits praktisch brauch bare Artikel in größerer Anzahl unter eigenen Stichworten erzielt wurden. Nur auf diese Weise konnte etwas entstehen, was über die bisherigen lite-rarischen Bearbeitungen hinausging, konnten zusammenfassende Aufsätze ge-schrieben werden, die gemeinsame Fragen verschiedener Teilgebiete der Naturwissenschaften unter einheitlichen Gesichtspunkten behandelten.

Die Beiträge sind mit den Namen des Verfassers unterzeichnet und mit einer großen Anzahl instruktiver Abbildungen ausgestattet; eine kurze Inhaltsübersicht am Anfang jedes Artikels erleichtert das Auffinden bestimmter Fragen und am Schluß wird die Litera tur angegeben, mit deren Hilfe auch ein Eindringen in die Spezialprobleme möglich ist.

Im Alphabet eingereiht sind ferner Biographien, die bei aller Kürze doch einen genügenden Ueberblick über Leben und Wirken bedeutender Forscher geben.

Ein außerordentlich ausführliches und gründlich durchgearbeitetes, 360 Seiten (= 1080 Spalten) umfassendes Sachregister ermöglicht ausgiebigste Benutzung und müheloses Auffinden sämtlicher Stellen, in denen ein Gegenstand behandelt oder erwähnt wird.

"Eins der glänzendsten, inhaltreichsten und für das wissenschaftliche Leben bedeu-tungsvollsten Werke der deutschen Gelehrten-welt." Literar. Jahresber. d. Dürerbundes 1916/17

.... eine Kulturtat von höchster Bedeu-tung ...... Technische Monatsherte

"... ein Werk, das weit in alle Welt hin-ausgehen wird, um dort von deutschem Ge-lehrtenfiels und deutscher Gründlichkeit Kunde zu geben . . . Neue Freie Presse, Wien

alle Fragen des großen Gebietes der Natur-wissenschaften Aufschluß erteilt. . . . . . . . . . . . . . . . . Zentralblatt für Zoologie

.... ein monumentales Werk, dem die Literatur anderer Völker Achnliches bisher nicht an die Seite zu stellen hat." Mikrokosmos

.... Es ist staunenerregend, was hier an naturwissenschaftlichem Wissen und Können zusammengetragen worden ist. ... "Apotheker-Zeitung

"Das H. d. N. ist ein neuer glänzender Beweis von der Größe der geistigen Macht, über die das deutsche Volk verfügt." Pharmasgutische Post, Wien

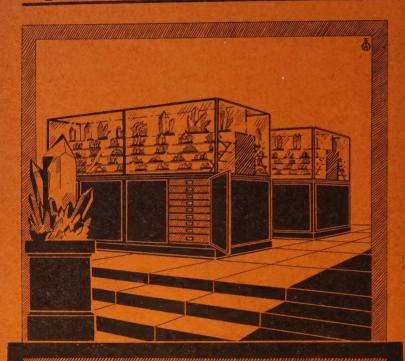
in eine der großartigsten Unternehmungen auf dem Gebiete der Bibliographie ... der Ausdruck einer lückenlosen Wiedergabe der heute geltenden naturwissenschaftlichen Tatsachen und Erfahrungen."

Wiener klin. Wochenschrift

# » Kühnscherf « Museums-Schränke

in bezug auf Staubdichtheif, praktische Verwendbarkeif und vornehme Eleganz unerreicht. Der beste Schutz jeder Mineralien-Sammlung.

## Aug. Kühnscherf & Söhne, Dresden. 1. F.M.



#### Ein bemerkenswertes Urteil:

"Auf Ihre eisernen Schränke bin ich sehr stolz. Sie entsprechen allen Anforderungen auf staubdichten Verschluß, sind exakt gearbeitet und bei absoluter Stabilität doch von leichtem, eleganten Ansehen. Es erregt allerseits Bewunderung, wie prächtig die Mineralien vor dem schwarzen Hintergrund auf den Spiegelscheiben zur Geltung kommen. Gerade die letzteren tragen außerordentlich zur Helligkeit bei, die sich auf andere Weise, wie z. B. durch eine Aufstellung auf Holzstaffeln, niemals hätte erreichen lassen. Der Gedanke, die Schaustücke in steilen Staffeln zu gruppieren, war ein äußerst glücklicher, ohne sich bücken zu müssen, hat man jedes Stück in bee que ner Schweite. Die Anordnung läßt sich aber nur mittels Ihrer Spiegelglasgestelle erzielen. Hellere und elegantere SammlungsSchränke, als die von Ihnen gelieferten, sind wohl überhaupt nicht denkbar. Die Sammlung ist jedenfalls eine der elegantesten Europas."

Diesem Band ist ein Prospekt beigefügt vom Verlag Hölder-Pichler-Tempsky A. G., Wien-Leipzig, betr. "Festband Friedrich Becke".

d. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.